

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.06.054>

УДК 644.773.432

**О.О. Сірик¹, Ю.М. Самченко¹, Т. П. Полторацька¹,
С.О. Крикля¹, А.К. Трохимчук²**

¹ Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: yu1sam@yahoo.com, olena.siryk@gmail.com

Адсорбція барвників різної природи на пористих сорбентах на основі полівінілформалю

Представлено академіком НАН України М. Т. Картелем

Синтезовано високопористий губчатий полімер на основі полівінілформалю (ПВФ), а також наповнені композитні сорбенти на його основі з добавками вуглецевих нанотрубок, лапоніту та амінопропілаеросилу. Вивчено закономірності сорбції барвників різної природи (катіонного – метиловий фіолетовий, аніонного – азорубін та неіоногенного – нігрозин) на отриманих сорбентах. Встановлено залежність степеня сорбції барвників від рН розчину: азорубін вилучається при $\text{pH} < 4$, а метиловий фіолетовий при $\text{pH} > 4$. Час досягнення адсорбційної рівноваги для усіх сорбентів при сорбції барвників становить 15–30 хв. Найвищу сорбційну ємність щодо азорубіну та нігрозину має ПВФ, наповнений амінопропілаеросилом (11,4 та 7,1 мг/г відповідно), а метилового фіолетового – ненаповнений ПВФ (5,0 мг/г). Кінетика адсорбції описується моделлю псевдодругого порядку. Для опису адсорбції метилового фіолетового на усіх сорбентах найкраще підходить теоретична модель ізотерм Ленгмюра, а у випадку нігрозину – модель Фрейндліха. Моделі Ленгмюра також краще підпорядковується адсорбція азорубіну на чистому ПВФ та ПВФ, наповненому амінопропілаеросилом, моделі Фрейндліха – на ПФВ, наповнених вуглецевими нанотрубками та лапонітом.

Ключові слова: полімер губчатий, сорбція, барвники, полівінілформаль.

Синтетичні барвники широко використовуються в харчовій, фармацевтичній, паперовій та текстильній промисловості. Однак деякі з них можуть бути небезпечними для здоров'я людини. Для очищення стічних вод виробництв від барвників, а також контролю їх вмісту в продуктах найбільш поширеними є сорбційні методи вилучення. Найчастіше для очищення вод від синтетичних барвників використовують вуглецеві сорбенти, які отримують з дешевих натуральних матеріалів, промислових і сільськогосподарських відходів тощо [1]. Однак значна увага приділяється новим композитним матеріалам, які мають покращені сорбційні характеристики. Наприклад, у роботі [2] описано адсорбцію барвників різної природи на полімерному композиті (на основі резорцину та формальдегіду), модифікованому метиламіном та купрум(II) хлоридом, а в роботі [3] – на гідрогелі полівінолового спирту з активо-

© О.О. Сірик, Ю.М. Самченко, Т.П. Полторацька, С.О. Крикля, А.К. Трохимчук, 2019

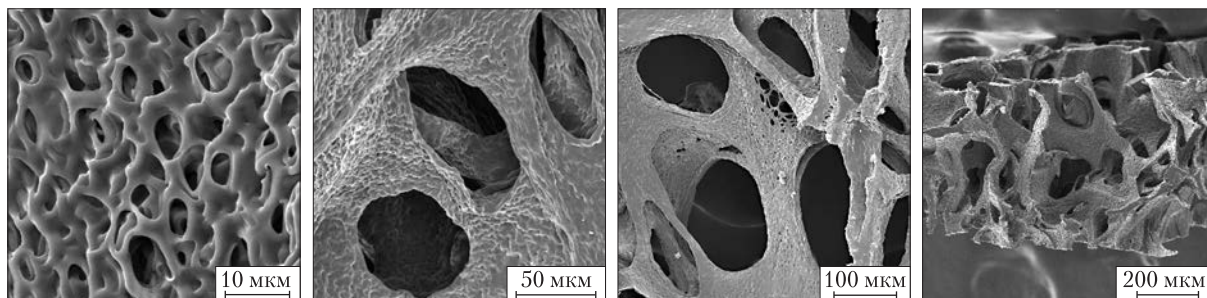


Рис. 1. Мікрофотографії (СЕМ) сорбенту на основі ПВФ при різному збільшенні

ваним вугіллям. У роботі [4] описано синтез гідрогелевого сорбенту на основі поліакриламиду з лапонітом, а також досліджено адсорбційні властивості отриманого нанокompозита щодо катіонних барвників.

У роботі [5] показано, що такі високопористі гідрофільні полімери можна отримати на основі полівінілформалю та акрилового гідрогелю. Такі системи характеризуються не лише чутливістю до рН середовища, але й покращеними механічними характеристиками, гарними сорбційними властивостями щодо речовин різної природи і можуть бути використані для очищення води.

У даній роботі розглянуто сорбційну здатність таких композитних матеріалів на основі полівінілформалю (ПВФ) щодо барвників різного типу: катіонного — метиловий фіолетовий, аніонного — азорубін та неіоногенного — нігрозин.

Експериментальна частина. Отримання пористих губок на основі ПВФ проводили шляхом обробки полівінілового спирту (ПВС) формальдегідом у присутності сульфатної кислоти у співвідношенні: ПВС (9,1 % (мас.)), формальдегід (3,5 %), сульфатна кислота (3,2 %) та дистильована вода (84,2 %). Детально синтез пористих сорбентів на основі ПВФ описаний у роботі [6].

Крім сорбції з використанням сорбенту на основі ПВФ, також досліджено вилучення барвників з використанням губок, наповнених багат шаровими вуглецевими нанотрубками із зовнішнім діаметром 15–25 нм (НТ), нанорозмірним глинистим мінералом лапонітом (Laponite RD, Rockwood Additive Limited, 99 %, питома поверхня 370 м²/г, густина 1000 кг/м³, хімічний склад: SiO₂ — 59,5 %, MgO — 27,5 %, Li₂O — 0,8 %, Na₂O 2,8 %) та амінопропілаеросилом (АПА), отриманим шляхом модифікації кремнезему 3-амінопропілдіетоксиметилсиланом ($C_{\text{амін}} = 0,6$ ммоль/г).

Структуру порового простору полімерних систем визначали за результатами аналізу мікрофотографій, зроблених з використанням сканувального електронного мікроскопа JSM-6060 LA (JEOL, Японія) з роздільною здатністю 4 нм.

Для регулювання рН використовували 0,1 М розчини хлоридної кислоти або гідроксиду натрію. Для вимірювання рН розчинів використовували рН-метр рН-150 М. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2.

У дослідженні використано азорубін (фірми “Ajanta”, вміст основної речовини ≈ 90 %), метиловий фіолетовий “ч.д.а” (Індія) та нігрозин спирторозчинний “ч”. Вихідні розчини барвників з певною концентрацією готували шляхом розчинення точної наважки реагенту в воді (азорубін, метиловий фіолетовий) або етанолі (нігрозин).

Методика дослідження адсорбційних процесів. Наважку сорбенту (0,1–0,2 г) поміщали у шприц і витримували протягом певного часу у контакті з розчинами барвників різної концентрації ($V_{p-ny} = 10 \text{ см}^3$) та з різними значеннями рН (1–9). Час контакту фаз варіювали від 1 до 120 хв. Адсорбцію барвників на сорбентах визначали за різницею між вихідною та рівноважною концентрацією у водному розчині.

Результати та їх обговорення. Як видно з електронних мікрофотографій (рис. 1), ПВФ сорбенти характеризуються добре розвиненою системою з'єднаних пор розміром менше 1 мм, а також наявністю пор з діаметром у декілька сотень мікрометрів. Варто також відзначити, що стінки ПВФ мають пористу структуру з приблизним діаметром пор 10 мкм та товщиною стінок у декілька мікрометрів.

Залежність сорбції від рН розчину. Одним із найважливіших параметрів, який впливає на адсорбцію барвників, є значення рН розчину. Це обумовлено зміною ступеня іонізації і форм барвників у розчині залежно від середовища. Як видно з рис. 2, кількісне вилучення азорубіну (> 99 %) з розчину відбувається при рН < 4, а метилового фіолетового – при рН > 4. Ймовірно, це обумовлено протонуванням молекул азорубіну в більш кислій області і, як наслідок, відбувається зменшення негативного заряду та відштовхування молекул в адсорбційному шарі. Навпаки, для метилового фіолетового зниження заряду та, відповідно, електростатичного відштовхування відбувається в більш лужній області. З іншого боку, зміна рН може впливати на заряд самого адсорбенту [1]. Це призводить до того, що при рН розчину нижче рН точки нульового заряду спостерігається переважно адсорбція аніонних барвників, а при рН > рН_{ТНЗ} – катіонних.

Кінетика адсорбції барвників. Результати дослідження адсорбції азорубіну, метилового фіолетового та нігрозину на чистому ПВФ (рис. 3) та ПВФ, наповнених вуглецевими НТ, лапонітом та АПА, вказують на те, що час встановлення адсорбційної рівноваги для усіх сорбентів при сорбції барвників становить 15–30 хв. При цьому на початковій стадії сорбції спостерігається швидке вилучення барвників з розчину, завдяки наявності великої кількості вільних адсорбційних центрів [7]. Подальше зниження швидкості сорбції пов'язане зі зменшення кількості доступних адсорбційних центрів та досягнення стану рівноваги.

Кінетику сорбції досліджували з використанням моделей псевдопершого та псевдодругого порядку [2]. Згідно з отриманими значеннями коефіцієнтів кореляції (табл. 1), для опису адсорбції в усіх випадках найкраще підходить модель псевдодругого порядку. Крім того, значення адсорбції, розраховані за цим рівнянням, близькі до експериментальних результатів, що, з урахуванням даних [7], дозволяє зробити висновок про переважний механізм внутрішньої дифузії та адсорбцію хімічної природи.

Ізотерми адсорбції барвників. Як свідчать наведені на рис. 4 ізотерми адсорбції, ненаповнений сорбент на основі ПВФ ефективно сорбує як катіонні (метиловий фіолетовий), так і аніонні (азорубін) барвники. Це свідчить про високу ефективність сорбції та спорідненість до цих барвників.

Найвищу сорбційну ємність (табл. 2) відносно азорубіну показав ПВФ, наповнений АПА, що мож-

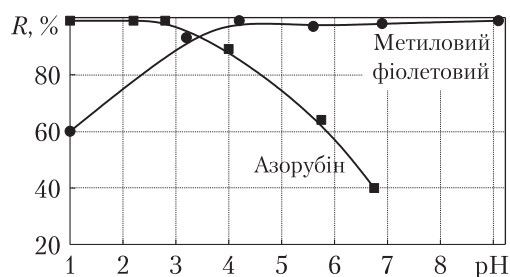


Рис. 2. Залежність ступеня сорбції барвників на ПВФ сорбенті від рН розчину

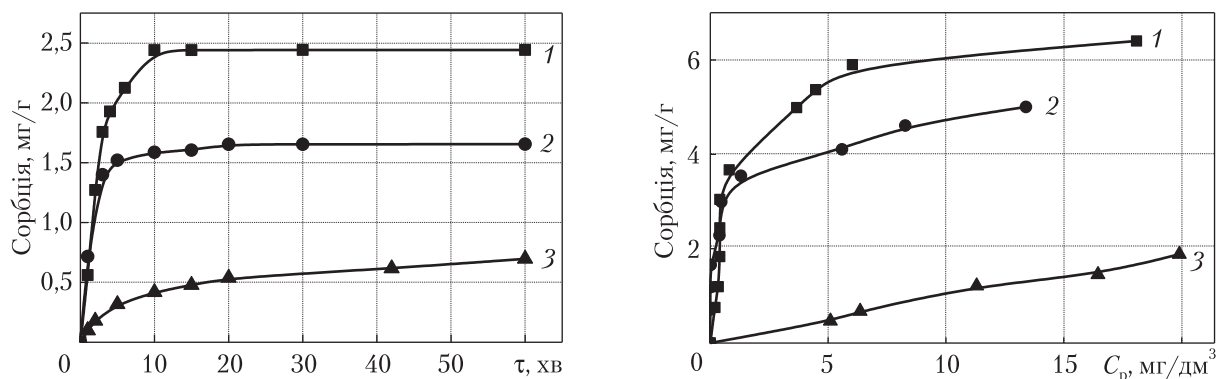


Рис. 3. Залежність адсорбції азорубіну (1), метилового фіолетового (2) та нігрозину (3) на ПВФ сорбенті від часу контакту фаз

Рис. 4. Ізотерми адсорбції азорубіну (1), метилового фіолетового (2) та нігрозину (3) на ПВФ сорбенті

Таблиця 1. Параметри кінетичних моделей сорбції барвників

| Сорбент | Кінетична модель псевдопершого порядку | | | Кінетична модель псевдодругого порядку | | |
|-----------------------|--|-------|-------|--|-------|--------------|
| | A_p | K_1 | R^2 | A_p | K_2 | R^2 |
| Азорубін | | | | | | |
| ПВФ | 0,73 | 0,135 | 0,897 | 2,53 | 0,259 | 0,971 |
| ПФВ-НТ | 1,72 | 0,089 | 0,827 | 4,45 | 0,062 | 0,999 |
| ПВФ-Лапоніт | 1,41 | 0,081 | 0,974 | 3,37 | 0,081 | 0,998 |
| ПВФ-АПА | 2,09 | 0,041 | 0,948 | 7,02 | 0,018 | 0,998 |
| Метилловий фіолетовий | | | | | | |
| ПВФ | 0,61 | 0,123 | 0,741 | 1,68 | 0,861 | 0,999 |
| ПВФ-НТ | 0,94 | 0,113 | 0,814 | 1,45 | 0,355 | 0,998 |
| ПВФ-Лапоніт | 0,98 | 0,131 | 0,929 | 1,34 | 0,279 | 0,999 |
| ПФВ-АПА | 0,82 | 0,113 | 0,930 | 1,58 | 0,291 | 0,999 |
| Нігрозин | | | | | | |
| ПВФ | 0,87 | 0,023 | 0,953 | 0,91 | 0,083 | 0,998 |
| ПВФ-НТ | 1,16 | 0,073 | 0,954 | 1,65 | 0,049 | 0,996 |
| ПВФ-Лапоніт | 0,55 | 0,147 | 0,598 | 1,95 | 0,227 | 0,995 |
| ПФВ-АПА | 1,19 | 0,071 | 0,956 | 1,95 | 0,132 | 0,999 |

на пов'язати з утворенням додаткових міцних міжіонних зв'язків між негативно зарядженими сульфогрупами барвника та протонованими аміногрупами наповнювача. Водночас для метилового фіолетового найефективнішим сорбентом виявився ненаповнений ПВФ. Ефективність сорбції ненаповненим ПВФ нейтрального нігрозину значно нижча і поступається губкам з наповнювачами. Так, сорбційна ємність ПВФ, ПВФ-АПА, ПВФ-лапоніт та ПВФ-НТ щодо нігрозину становить 2,5; 7,1; 5,4 та 5,4 мг/г відповідно.

Для інтерпретації отриманих ізотерм було використано моделі Ленгмюра та Фрейндліха [2]. Згідно з результатами розрахунку коефіцієнтів кореляції (див. табл. 2), для опису

Таблиця 2. Сорбційна ємність (C_e) та константи Ленгмюра і Фрейндліха сорбції барвників

| Сорбент | C_e , мг/г | Модель Ленгмюра | | | Модель Фрейндліха | | |
|-----------------------|--------------|-----------------|-------|--------------|-------------------|-------|--------------|
| | | A_∞ | K_L | R^2 | $1/n$ | K_F | R^2 |
| Азурубін | | | | | | | |
| ПВФ | 6,4 | 6,95 | 0,659 | 0,989 | 0,36 | 2,678 | 0,895 |
| ПВФ-НТ | 7,4 | 7,97 | 0,033 | 0,931 | 0,38 | 0,980 | 0,970 |
| ПВФ-Лапоніт | 7,1 | 7,45 | 0,032 | 0,903 | 0,38 | 0,853 | 0,976 |
| ПФВ-АПА | 11,4 | 11,98 | 0,116 | 0,989 | 0,42 | 1,838 | 0,980 |
| Метилловий фіолетовий | | | | | | | |
| ПВФ | 5,0 | 4,88 | 3,420 | 0,988 | 0,29 | 2,762 | 0,722 |
| ПВФ-НТ | 3,8 | 3,74 | 1,165 | 0,973 | 0,20 | 1,918 | 0,947 |
| ПВФ-Лапоніт | 4,6 | 5,87 | 0,169 | 0,933 | 0,34 | 2,804 | 0,776 |
| ПФВ-АПА | 3,6 | 3,74 | 0,616 | 0,995 | 0,25 | 1,751 | 0,934 |
| Нігрозин | | | | | | | |
| ПВФ | 3,6 | 4,68 | 0,018 | 0,920 | 0,68 | 0,128 | 0,931 |
| ПВФ-НТ | 5,4 | 5,71 | 0,163 | 0,884 | 0,37 | 1,281 | 0,978 |
| ПВФ-Лапоніт | 5,4 | 7,35 | 0,077 | 0,954 | 0,60 | 0,715 | 0,956 |
| ПФВ-АПА | 7,1 | 7,73 | 0,109 | 0,921 | 0,58 | 0,958 | 0,952 |

адсорбції метилового фіолетового на усіх сорбентах найкраще підходить модель Ленгмюра, а у випадку нігрозину – модель Фрейндліха. Моделі Ленгмюра також краще підпорядковується адсорбція азурубіну на чистому ПВФ та ПВФ-АПА, моделі Фрейндліха – на ПФВ-НТ та ПВФ-лапоніт.

Підпорядкування ізотерм моделям Ленгмюра вказує на однорідність адсорбційних центрів, формування моношару барвника на поверхні, а також на високу спорідненість між адсорбентом та адсорбатом. Водночас модель Фрейндліха відповідає сорбентам, що мають гетерогенну поверхню.

Десорбція азурубіну та метилового фіолетового з губок. Для визначення можливості повторного використання ПВФ губок для вилучення барвників було досліджено десорбцію азурубіну та метилового фіолетового з поверхні ненаповненого сорбенту. Встановлено, що в інтервалі рН 1–9 не вдається кількісно елювати барвники з поверхні. Кількісної десорбції азурубіну вдається досягнути етанолом вже за 15 хв, тоді як метилловий фіолетовий змивається лише на 80 %. Для повної регенерації полімерного сорбенту потрібно повторювати процедуру промивання 2–3 рази.

Таким чином, ненаповнений пористий сорбент на основі ПВФ є ефективним сорбентом для вилучення як аніонних, так і катіонних водорозчинних барвників. У випадку вилучення неіоногенного барвника нігрозину для збільшення сорбційної ємності доцільно використовувати ПВФ, наповнений АПА.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. **209**. P. 172–184.
2. Ptaszowska-Koniarz M., Goscianska J., Pietrzak R. Adsorption of dyes on the polymer nanocomposites modified with methylamine and copper(II) chloride. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. **504**. P. 549–560.
3. Sandeman S.R., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Howell C.A., Zheng Y., Kartel M.T., Phillips G.J., Mikhalovsky S.V. Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **358**. P. 582–592.
4. Li P., Siddaramaiah, Kim N.H., Yoo G.-H., Lee J.-H. Poly(acrylamide/laponite) nanocomposite hydrogels: swelling and cationic dye adsorption properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. **111**. P. 1786–1798.
5. Samchenko Yu., Korotych O., Kernosenko L., Kryklya S., Litsis O., Skoryk M., Poltoratska T., Pasmurtseva N. Stimuli-responsive hybrid polymers based on acetals of polyvinyl alcohol and acrylic hydrogels. *Colloids Surf. A.* 2018. **544**. P. 91–104.
6. Крикля С.О., Самченко Ю.М., Коновалова В.В., Полторацька Т.П., Пасмурцева Н.О., Ульберг З.Р. Гібридні рН- та термочутливі гідрогелі на основі полівінілового спирту та акрилових мономерів. *Мастеріум*. 2016. Вип. 63. Хімічні науки. С. 20–28.
7. Dawodu M.O., Akpomie K.G. Evaluation of potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Alexandria Eng. J.* 2016. **55**. P. 3211–3218.

Надійшло до редакції 05.03.2019

REFERENCES

1. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, pp. 172-184.
2. Ptaszowska-Koniarz, M., Goscianska, J. & Pietrzak, R. (2017). Adsorption of dyes on the polymer nanocomposites modified with methylamine and copper(II) chloride. *J. Colloid Interface Sci.*, 504, pp. 549-560.
3. Sandeman, S. R., Gun'ko, V. M., Bakalinska, O. M., Howell, C. A., Zheng, Y., Kartel, M. T., Phillips, G. J. & Mikhalovsky, S. V. (2011). Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite. *J. Colloid Interface Sci.*, 358, pp. 582-592.
4. Li, P., Siddaramaiah, Kim, N. H., Yoo, G.-H. & Lee, J.-H. (2009). Poly(acrylamide/laponite) nanocomposite hydrogels: swelling and cationic dye adsorption properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, pp. 1786-1798.
5. Samchenko, Yu., Korotych, O., Kernosenko, L., Kryklya, S., Litsis, O., Skoryk, M., Poltoratska, T. & Pasmurtseva, N. (2018). Stimuli-responsive hybrid polymers based on acetals of polyvinyl alcohol and acrylic hydrogels. *Colloids Surf. A*, 544, pp. 91-104.
6. Kryklya, S., Samchenko, Yu., Konovalova, V., Poltoracka, T., Pasmurceva, N. & Ulberg, Z. (2016). Hybrid pH- and thermosensitive hydrogels based on polyvinylalcohol and acrylic monomers. *Magisterium. Iss. 63, Chemical sciences*, pp. 20-28 (in Ukrainian).
7. Dawodu, M. O., Akpomie, K. G. (2016). Evaluation of potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Alexandria Eng. J.*, 55, pp. 3211-3218.

Received 05.03.2019

Е.А. Сирьк¹, Ю.М. Самченко¹,
Т.П. Полторацька¹, С.А. Крикля¹, А.К. Трохимчук²

¹ Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України, Київ

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: yu1sam@yahoo.com; olena.siryk@gmail.com

АДСОРБЦІЯ КРАСИТЕЛЕЙ РІЗНОЇ ПРИРОДИ
НА ПОРИСТІХ СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛІВІНІЛФОРМАЛЮ

Синтезований високопористий губчатий полімер на основі полівінілформалю (ПВФ), а також наповнені композитні сорбенти на його основі з добавками вуглеродних нанотрубок, лапоніта і амінопро-

пилаэросила. Изучены закономерности сорбции красителей различной природы (катионного – метиловый фиолетовый, анионного – азорубин и неионогенного – нигрозин) на полученных сорбентах. Установлена зависимость степени сорбции красителей от pH раствора: азорубин извлекается при $pH < 4$, а метиловый фиолетовый – при $pH > 4$. Время установления адсорбционного равновесия для всех сорбентов при сорбции красителей составляет 15–30 мин. Самую высокую сорбционную емкость по отношению к азорубину и нигроzinу имеет ПВФ, наполненный аминопропилаэросилом (11,4 и 7,1 мг/г соответственно), а метилового фиолетового – ненаполненный ПВФ (5,0 мг/г). Кинетика адсорбции описывается моделью псевдвторого порядка. Для описания адсорбции метилового фиолетового на всех сорбентах лучше всего подходит теоретическая модель изотерм Ленгмюра, а в случае нигрозина – модель Фрейндлиха. Модели Ленгмюра также лучше подчиняется адсорбция азорубина на чистом ПВФ и ПВФ, наполненном аминопропилаэросилом, модели Фрейндлиха – на ПВФ, наполненных углеродными нанотрубками и лапонитом.

Ключевые слова: полимер губчатый, сорбция, красители, поливинилформаль.

О.О. Siryk¹, Yu.M. Samchenko¹,
T.P. Poltoratska¹, S.O. Kryklya¹, A.K. Trofimchuk²

¹ F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

² Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: yu1sam@yahoo.com, olena.siryk@gmail.com

ADSORPTION OF DYES OF DIFFERENT TYPES ON POLYVINYLFORMAL-BASED POROUS SORBENTS

This paper deals with the study of the adsorption properties of polyvinylformal (PVF). A highly porous sponge sorbent based on polyvinylformal, as well as filled sorbents with additives of carbon nanotubes, laponite, and aminopropyl aerosil (APA), is synthesized. The adsorption patterns on the obtained sorbents for different dyes (cationic – methyl violet, anionic – azorubine, and non-ionic – nigrosine) are studied. It is established that the polyvinylformal sorbent removes azorubine at $pH < 4$ and methyl violet at $pH > 4$. Adsorption equilibrium for all sorbents during the sorption of dyes is reached in 15-30 min. PVF filled with aminopropyl aerosil showed the highest sorption capacity toward azorubine and nigrosine and amounts to 11.4 and 7.1 mg/g, respectively, for methyl violet – unfilled PVF (5.0 mg/g). The kinetic measurements for all the composites and dyes indicate that the adsorption process follows the pseudo-second order kinetics. To describe the obtained adsorption isotherms of methyl violet on all sorbents and azorubine on pure PVF and PVF-APA, the Langmuir theoretical model fits better. In the case of nigrosine on all sorbents and azorubine on PVF filled with carbon nanotubes and laponite, the Freundlich model is preferable.

Keywords: polymer sponge, sorption, dyes, polyvinylformal.