

Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук

Адсорбційні властивості шпінельних наносорбентів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: tatar_ch@inbox.ru*

В огляді проаналізовано сучасний стан досліджень в області шпінельних наносорбентів. Розглянуто вплив способу синтезу шпінелей (хімічне співосадження, золь-гель метод, гідротермальний метод) на структуру та морфологію наночастинок (за даними сканувальної та просвічувальної електронної мікроскопії). Охарактеризовано адсорбційні властивості шпінельних алюмінатів та феритів по відношенню до найпоширеніших синтетичних органічних барвників: Метиленового синього, Реактивного синього 5, Конго червоного, Кислотного червоного 88, Ціанінового кислотного синього. Проаналізовано вплив вихідної концентрації барвника, кількості адсорбента, рН на адсорбційну ємність шпінельних магнітних наносорбентів та обґрунтовано електростатичний механізм адсорбції.

Ключові слова: адсорбція, шпінель, магній алюмінат, ферит, адсорбент, барвник.

Стаття поступила до редакції 02.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Синтетичні барвники широко використовуються в різних галузях хімічної, текстильної, косметичної, фармацевтичної, шкіряної, паперової промисловості та для друку кольорових фотографій. Витік промислових стічних вод, що містять барвники, викликає серйозну екологічну проблему через їх високу токсичність і можливе накопичення в навколишньому середовищі [1-2]. Синтетичні барвники зі складними ароматичними структурами є фото- та хімічно стабільними і представляють собою групу найбільш небезпечних водних забруднювачів. Наявність навіть дуже низьких концентрацій барвників у воді зменшує проникнення світла через поверхню води, що перешкоджає фотосинтезу водних рослин, призводить до зниження рівня кисню у воді, а це, у свою чергу, може призвести до загибелі водної флори і фауни [3-7]. Багато з цих барвників є канцерогенними, мутагенними і тератогенними, а також токсичними для людей, мікроорганізмів та риб [8, 9]. Таким чином, видалення барвників зі стічних вод перед їх скиданням у навколишнє середовище є екологічно важливим завданням.

Для видалення барвників із стічних вод використовуються різноманітні фізичні та хімічні методи: коагуляція, флокуляція, відстоювання, фотокаталіз, озонування, мембранний, електрохімічний і ультразвуковий методи, нанофільтрація, міцелярна ультрафільтрація, окиснення, адсорбція тощо [10-23]. Серед цих методів адсорбція є найефективнішим та економічно

вигідним процесом для видалення барвників, пігментів, інших колорантів з водних розчинів, а також для контролю біохімічного споживання кисню [24-27].

Проте дуже важливу роль у визначенні ефективності методу адсорбції відіграє вибір адсорбенту: він повинен володіти високою хімічною та термічною стабільністю, механічною міцністю. Адсорбційна ємність та селективність є важливими критеріями для вибору хорошого адсорбента, які залежать від площі його питомої поверхні, структури поверхні, пористості та поверхневого заряду [3]. При цьому велика питома поверхня та невеликі розміри кристалітів матеріалу, у свою чергу, залежать від методу їх синтезу.

В останні роки спостерігається зростаючий інтерес до пошуку недорогих та ефективних адсорбентів, які б мали хорошу сорбційну ємність по відношенню до більшості видів барвників з водного розчину [28-31]. Широкого застосування деякі з цих адсорбентів не набули через їх високу вартість, складну утилізацію та регенерацію. Крім того, сепарація чи відновлення цих адсорбентів в гетерогенних системах ще залишається великою проблемою. Щоб подолати цю інженерну задачу, різні методи сепарування, такі як відстоювання, центрифугування і мембранна фільтрація, були використані протягом багатьох років. На жаль, ці методи розділення потребують оновлення експлуатаційного обладнання, складних технологічних умов, а також великих затрат. В такій ситуації магнітна сепарація, будучи ефективним і

економічним методом, може бути ідеальною альтернативою центрифугуванню чи фільтруванню. В останні роки процес адсорбції в поєднанні з магнітною сепараційною технологією широко використовується для видалення барвників зі стічних вод. При цьому нанорозмірні магнітні матеріали використовуються для виробництва магнітних наноадсорбентів [4-7].

Останнім часом опубліковано ряд робіт, в яких досліджується видалення барвників зі стічних вод за допомогою шпінельних оксидних матеріалів [3-7, 32-34]. Шпінелі широко використовуються як вогнетривкі матеріали, каталізatori або носії каталізаторів, давачі вологості, мікрохвильові діелектричні і керамічні конденсатори, а також конструкційні матеріали в термоядерних реакторах [35, 36]. Нанопористі шпінельні оксидні матеріали є гідрофільними і полярними. В залежності від розмірів пор вони можуть бути класифіковані як мікропористі (діаметр пор менше 2 нм) або мезопористі (діаметр пор в діапазоні 2-50 нм). Вони мають високу механічну міцність, хорошу термічну стабільність і стійкість до хімічних впливів. Вони також є довговічними та недорогими [37-39].

Шпінельні сполуки мають загальну формулу AB_2O_4 , де А – це двовалентні катіони (наприклад, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} тощо), В – це тривалентні катіони (наприклад, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} тощо). Завдяки своїм цінним фізико-хімічним властивостям шпінелі є привабливими об'єктами для наукового вивчення і широко досліджені в наукових працях. Нанорозмірні шпінельні магнітні частинки з великою площею поверхні є ефективними адсорбентами, а їх унікальна перевага – це легке відділення під дією зовнішнього магнітного поля. Зокрема, ферити зі структурою шпінелі демонструють добрі магнітні, магніторезистивні і магнітооптичні властивості, що зумовлює їх широке застосування, зокрема для виділення барвників [40 43].

Мета даного огляду полягає в узагальненні останніх наукових досягнень в області дослідження адсорбційних властивостей шпінельних магнітних та немагнітних наносорбентів, способами їх синтезу, структурою, формою та розмірами хімічно синтезованих наночастинок.

I. Синтез та морфологія наночастинок шпінельних сорбентів

Аналізуючи останні літературні дані, а також прослідковуючи прогрес, досягнутий за останні 10-15 років, можна сказати, що проведення хімічних реакцій в розчинах є одним із найзручніших шляхів для отримання наночастинок. Формування наночастинок досягається шляхом підбору певних умов перебігу реакції (тип реакції, розчинник, температура) та використанням лігандів і поверхнево-активних речовин, які специфічно поводяться на межі поділу фаз і повністю чи

частково обмежують подальший ріст твердої фази [44].

Ряд досліджень спрямовано на розробку нових методів синтезу для виробництва шпінельних наноматеріалів: хімічне співосадження, гідротермальний синтез, гідроліз карбоксилатів металів в органічних розчинниках, золь-гель метод, ультразвуковий метод, метод горіння тощо [45-52]. Розуміння суті цих процесів та рівень контролю над ними визначають успішність досягнення мети – отримання монодисперсних наночастинок з бажаним складом, формою та розмірами.

Зокрема, в роботі [3] немагнітний шпінельний наносорбент $MgAl_2O_4$ синтезували методом хімічного співосадження із вихідних речовин $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та 2М розчину NH_3 як осаджувача. рН розчину підтримували на рівні 9. Осад промивали, висушували за 393 К на протязі 12 годин і випалювали за температури 1223 К на протязі 8 годин. За результатами Х-променевого аналізу синтезовані зразки мали однофазну структуру. Розмір кристалітів дорівнював 20 нм. Будову поверхні вивчали за допомогою просвічувального електронного мікроскопа (ПЕМ). Площа поверхні синтезованого матеріалу становила $121 \text{ м}^2/\text{г}$, об'єм і діаметр пор – $1,02 \text{ см}^3/\text{г}$ і 12,1 нм відповідно, а площа поверхні пор була $343 \text{ м}^2/\text{г}$. Матеріал охарактеризовано як мезопористий (2 нм < діаметр пор < 50 нм). Будова поверхні, яка визначена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ), показана на рис. 1. Матеріал є пористим, а його наночастинок об'єднуються в великі агломерати, як видно на вставці рис. 1.

У роботі [5] синтез магнітного шпінельного наносорбенту $NiFe_2O_4$ проводили золь-гель методом із вихідних речовин $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ з додаванням етиленгліколю як гелеутворювача. Отриманий в'язкий гель висушували за температури 373 К на протязі 18 годин, подрібнювали і випалювали за температури 973 К на повітрі на

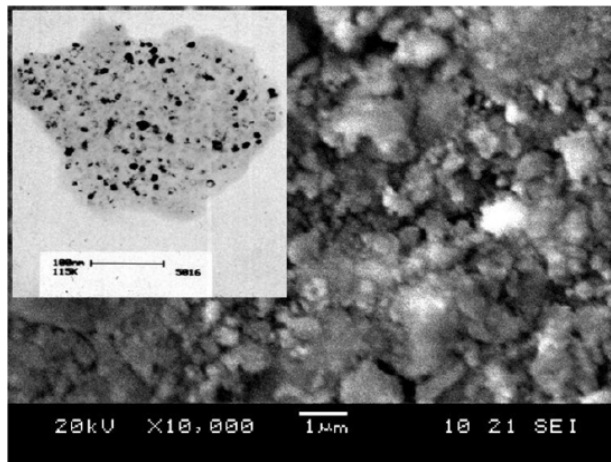


Рис. 1. Мікрофотографія частинок $MgAl_2O_4$, отримана на скануючому електронному мікроскопі (вставка – зображення синтезованого матеріалу, отримане на просвічувальному електронному мікроскопі) [3].

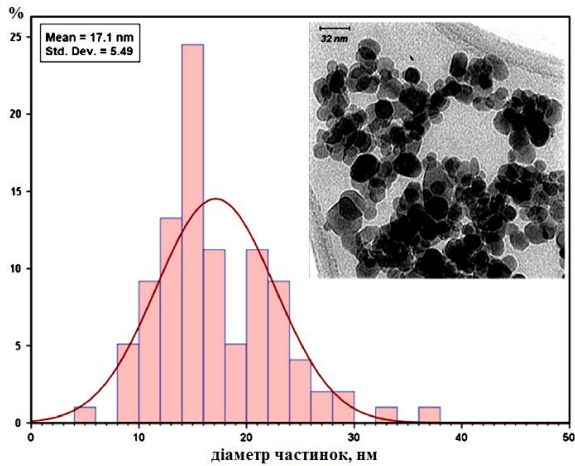


Рис. 2. Мікрофотографія частинок NiFe_2O_4 , синтезованих за температури 973 К, отримана на просвічувальному електронному мікроскопі, та гістограма розподілу частинок за діаметром [5].

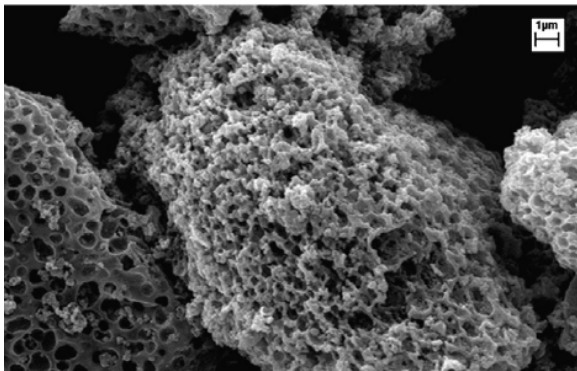


Рис. 3. Мікрофотографія NiFe_2O_4 , отримана на скануючому електронному мікроскопі [5].

протяжі 6 годин. Висушений полімерний гель аналізували за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА), Фур'є-ІЧ-спектроскопії, X-проміневого дифрактометра, ПЕМ та СЕМ. Синтезований зразок є однофазним (шпінель), а розрахований із даних дифрактометра розмір наночастинок NiFe_2O_4 становить 17 нм (що добре корелює із даними ПЕМ). На рис. 2 показані ПЕМ-зображення для наночастинок NiFe_2O_4 , синтезованого за температури 973 К.

Видно, що морфологія наночастинок є однорідною і шпінельні наночастинок складаються із квазісферичних кристалітів із середнім розміром 17 нм. СЕМ-мікрофотографії наночастинок NiFe_2O_4 , синтезованого золь-гель методом, показано на рис. 3. Як видно наночастинок мають сферичну форму з чітко визначеними гранями кристалів.

У роботі [6] синтез нанокристалічних шпінельних сорбентів (феритів) MFe_2O_4 проводили із вихідних речовин $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) та NaOH гідротермальним способом за температури 473 К на протяжі 5 годин. Окремо проведено синтез Fe_3O_4^* за окремою методикою (до $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ додали натрій цитрат та

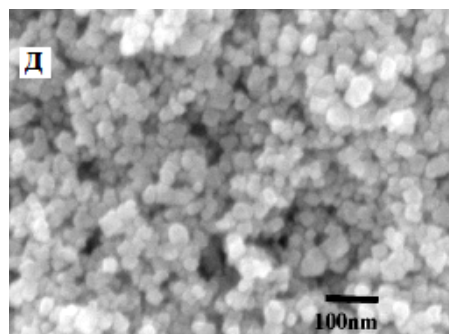
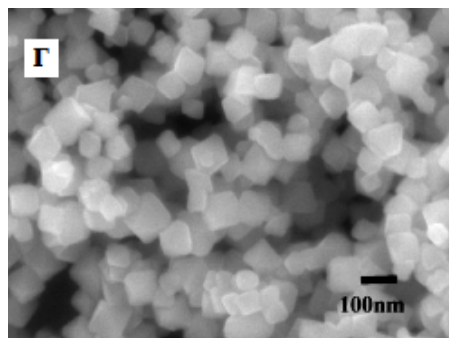
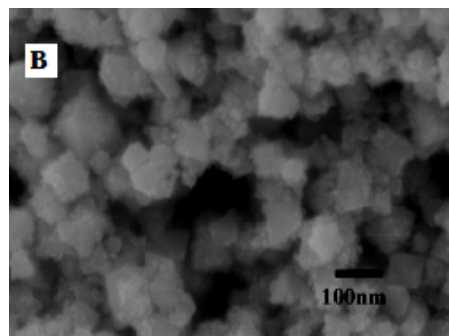
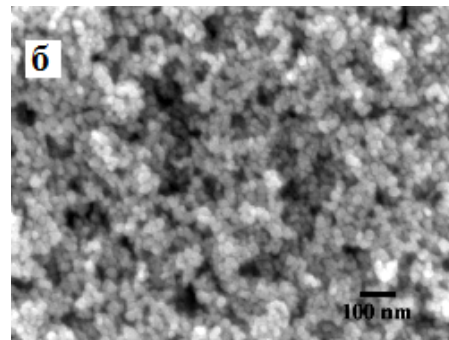
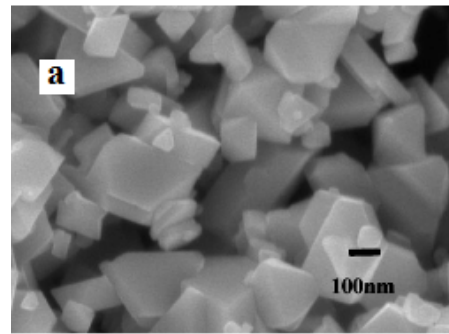


Рис. 4. Мікрофотографії, отримані на скануючому електронному мікроскопі: а – Fe_3O_4 , б – Fe_3O_4^* , в – NiFe_2O_4 , г – MnFe_2O_4 і д – CoFe_2O_4 [6].

етилендіамін з наступною взаємодією у автоклаві за температури 473 K на протязі 12 годин), що дало можливість отримати частинки з набагато меншим розміром. В результаті отримано чорні порошки, які охарактеризовано методами X-променевої дифрактометрії та СЕМ (рис. 4).

Аналізуючи СЕМ-мікрофотографії (рис. 4, а) видно, що Fe_3O_4 складається з неправильних багатогранників з довжиною ребер в діапазоні 50-400 нм. Наночастинки Fe_3O_4^* з розмірами близько 25 нм спостерігаються на рис. 4, б. На рис. 4, в спостерігається велика кількість октаєдрів з

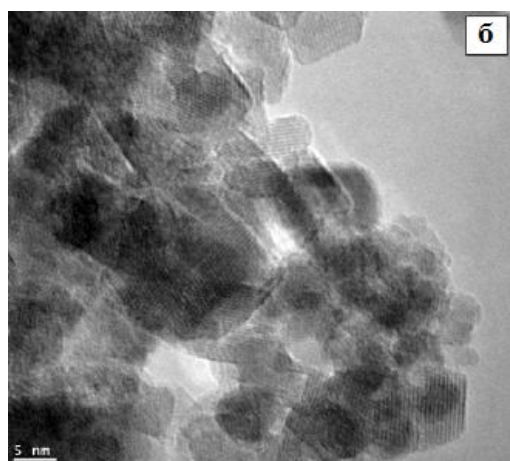
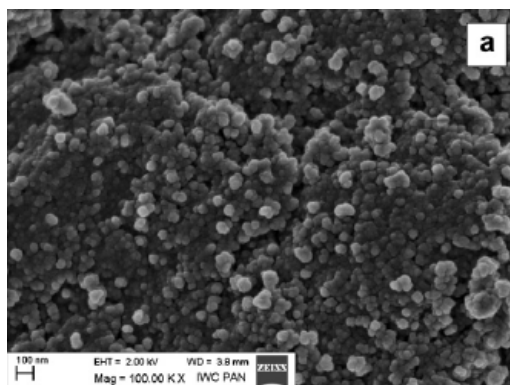


Рис. 5. Мікрофотографії магнітного ZnFe_2O_4 , отримані на скануючому електронному мікроскопі (а) та на просвічувальному електронному мікроскопі (б) [7].



Рис. 6. Фотографія магнітної сепарації ZnFe_2O_4 з водного розчину при дії постійного магніту [7].

невеликою кількістю наночастинок, адсорбованих на їх поверхні. Довжина ребра октаєдрів близько 80-100 нм і наночастинки мають діаметр 10-20 нм. MnFe_2O_4 (рис.4,г) і CoFe_2O_4 (рис. 4, д) складаються з октаєдричних наночастинок, розміри частинок в діапазоні 80 – 100 нм і 30 – 40 нм відповідно.

В роботі [7] як адсорбент досліджено магнітний ZnFe_2O_4 , який синтезували гідротермальним методом з використанням мікрохвильового опромінення із вихідних речовин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та осаджувача KOH . Синтез проводили за температури 623 K і тиску 3,9 МПа. Фазовий склад зразків досліджували за допомогою X-променевого дифрактометра, морфологію зразків досліджували за допомогою СЕМ і ПЕМ. Реальний хімічний склад зразків визначали, використовуючи атомно-емісійну спектроскопію (АЕС). Функціональні групи на поверхні магнітного ZnFe_2O_4 були визначені за допомогою Фур'є-трансмісійного інфра-червоного спектрометра (ФТ-ІЧ). В результаті синтезу отримано зразки із розміром кристалітів 11 нм (рис.5) та площею поверхні $139 \text{ м}^2/\text{г}$.

СЕМ-мікрофотографії (рис. 5, а) свідчать про агломеровану структуру синтезованого матеріалу. Автори вважають, що сфероїдальні маленькі кристали відповідають магнітному шпінельному ZnFe_2O_4 . Агломерати мають розмір близько 60 нм і пов'язані один з одним, утворюючи великі структури. ПЕМ-мікрофотографії (рис. 5, б) демонструють дрібнокристалічну структуру з середнім розміром кристалітів близько 10 нм. Агломерати, які видно на рис. 5, а, складаються з кристалітів, зображених на рис. 5, б. Для зразка магнітного ZnFe_2O_4 , синтезованого гідротермальним методом, характерні суперпарамагнітні властивості (рис. 6).

Не меншу зацікавленість викликає група композиційних матеріалів, яка є сумішшю наночастинок та органічних компонентів та демонструє перспективні адсорбційні властивості. Зокрема, в роботі [4] досліджено адсорбційні властивості магнітного нанокompозиту на основі шпінельного фериту CuFe_2O_4 та тирси. Тирса є одним з перспективних адсорбентів для видалення забруднюючих речовин, барвників із стічних вод. Дослідження [29-31] показали, що тирса і модифікована тирса мають хорошу сорбційну ємність по відношенню до різноманітних видів барвників із водних розчинів.

Магнітний композит CuFe_2O_4 /тирса [4] готували методом хімічного співосадження із вихідних речовин купрум(II) хлориду, ферум(III) хлориду, тирси та NaOH як осаджувача за $\text{pH} = 10$, температури 333 K та постійному перемішуванні. Після охолодження магнітний композит висушували за температури 378 K. Морфологія нанокompозиту CuFe_2O_4 /тирса та його складових частин вивчалась за допомогою СЕМ та зображена на рис. 7. На мікрофотографіях, отриманих на сканувальному електронному мікроскопі, спостерігаються невеликі скупчення CuFe_2O_4 , які є яскравішими і розміщені на темній поверхні тирси. Дрібні частинки CuFe_2O_4 нерівномірно розсіюються по всій поверхні, що

спричиняє збільшення площі поверхні тирси в присутності купрумферитового порошку. З рис. 7, в видно, що поверхня сорбента містить частинки

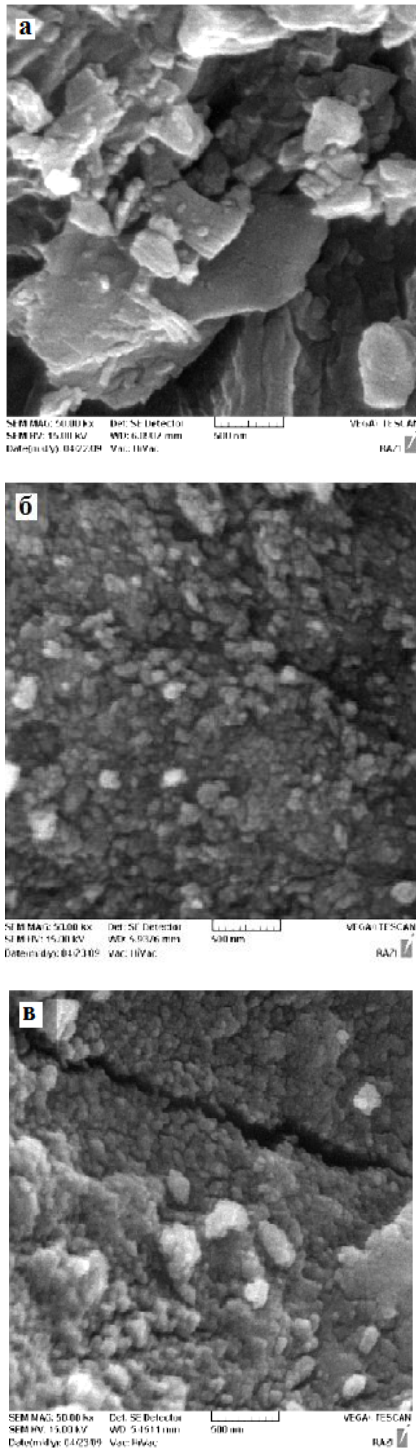


Рис. 7. Мікрофотографії, отримані на скануючому електронному мікроскопі: а – тирса; б – CuFe_2O_4 ; в – магнітний наноккомпозит CuFe_2O_4 /тирса [4].

сферичної форми з середнім розміром частинок 50 нм.

II. Адсорбція органічних барвників на шпінельних наносорбентах

Оскільки витік промислових стічних вод, що містять барвники, викликає серйозну екологічну проблему через їх високу токсичність і можливе накопичення в навколишньому середовищі, то вирішення проблеми видалення синтетичних барвників із стічних вод на сьогодні є надзвичайно актуальним завданням.

До таких поширених і небезпечних барвників належать Конго червоний (КЧ), Метиленовий синій (МС), Активний синій 5 (АС5), Кислотний червоний 88 (КЧ88), Ціаніновий кислотний синій (ЦКС) тощо. Їх основні характеристики наведені у таблиці 1.

На сьогодні дослідження адсорбційних властивостей магнітних шпінельних наноматеріалів по відношенню до різноманітних синтетичних органічних барвників є досить актуальним [3–7, 32–34]. Адсорбційні дослідження спрямовані на визначення адсорбційної ємності адсорбента (шпінельного наноматеріалу), впливу рН, часу перемішування, вихідної концентрації барвника на процес адсорбції, аналіз даних ізотерм адсорбції, а також включають кінетичні і термодинамічні розрахунки.

Адсорбційна ємність $q_{\text{адс}}$ (мг/г) розраховується за формулою:

$$q_{\text{адс}} = \frac{(C_0 - C_{\text{екв}})V}{m}$$

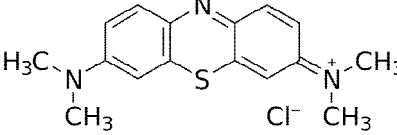
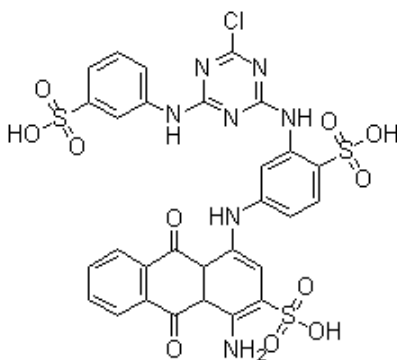
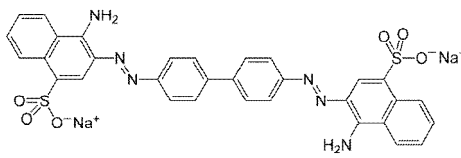
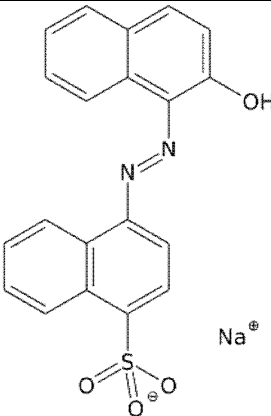
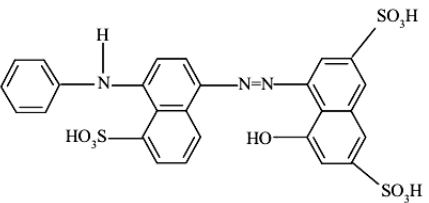
де $q_{\text{адс}}$ – це адсорбційна ємність, у мг барвника на 1 грам сухого адсорбента (мг/г); C_0 – початкова концентрація барвника у розчині, мг/л; $C_{\text{екв}}$ – кінцева чи рівноважна концентрація барвника у розчині, мг/л; V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – маса адсорбента, г.

Ефективність синтезованих шпінельних наночастинок в якості адсорбентів для видалення різноманітних органічних барвників з розчинів досліджували у роботах [3–7, 32–34], використовуючи різну кількість адсорбенту, беручи певний об'єм розчину барвника з різними вихідними концентраціями. Адсорбційні дослідження проводилися при різних значеннях рН, температурах і різних дозах адсорбентів.

Адсорбція Метиленового синього на MgAl_2O_4 досліджена у роботі [1]; адсорбційні властивості MFe_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) у роботі [4] проводилися на барвнику Конго червоному; в роботі [5] як адсорбат вибрано Кислотний червоний 88, а адсорбент – магнітний ZnFe_2O_4 ; адсорбцію Реактивного синього 5 на NiFe_2O_4 досліджено у [3]; а в роботі [2] як адсорбат досліджено барвник Ціаніновий кислотний синій (ЦКС) на композиті CuFe_2O_4 /тирса. Дані представлено у таблиці 2.

Таблиця 1

Хімічна структура та основні характеристики деяких органічних барвників – забруднювачів стічних вод

№ з/п	Органічний барвник (адсорбат)	Хімічна структура барвника	Характеристика барвника	Літ.
1.	Метиленовий синій 3,7-біс(диметиламіно)- фенотіазин-5-іум хлорид		Молекулярна формула - $C_{16}H_{18}ClN_3S$; М = 319,85 г/моль; $\lambda_{max} = 668$ нм	[3]
2.	Реактивний синій 5 1-аміно-4-[[3-[[4-хлоро-6-[[3-сульфофеніл)аміно]-1,3,5-триазин-2-іл]аміно]-4-сульфофеніл]аміно]-9,10-дигідро-9,10-діоксо-2-антраценсульфонова кислота		Молекулярна формула - $C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$; М = 774.16 г/моль; $\lambda_{max} = 599$ нм	[5]
3.	Конго червоний динатрій 4-аміно-3-[4-[4-(1-аміно-4-сульфонато-нафтален-2-іл)діазенілфеніл]феніл]діазеніл-нафтален-1-сульфонат		Молекулярна формула - $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$; М = 696,68 г/моль; $\lambda_{max} = 497$ нм	[6]
4.	Кислотний червоний 88 натрій 4-(2-гідроксо-1-нафталенілазо)-нафталенсульфонат		Молекулярна формула - $C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$; М = 400,38 г/моль; $\lambda_{max} = 505$ нм	[7]
5.	Ціаніновий кислотний синій (4-[[4-аніліно-5-сульфонафтелен-1-іл)діазеніл]-5-гідроксинафтален-2,7-дисульфо кислота)		Молекулярна формула - $C_{26}H_{19}N_3O_{10}S_3$; М = 629,6 г/моль; $\lambda_{max} = 570$ нм	[4]

Таблиця 2

Максимальна адсорбційна ємність деяких магнітних шпінельних наносорбентів

Шпінельний адсорбент	Барвник	Адсорбційна ємність $q_{\text{адс}}$ (мг/г)	Літ.
CuFe_2O_4 /тирса	Ціаніновий кислотний синій	178,57	[4]
CuFe_2O_4	Ціаніновий кислотний синій	156,6	[4]
CoFe_2O_4	Конго червоний	244,5	[6]
Fe_3O_4^*	Конго червоний	149,7	[6]
NiFe_2O_4	Конго червоний	97,1	[6]
MnFe_2O_4	Конго червоний	92,4	[6]
Fe_3O_4	Конго червоний	68,5	[6]
ZnFe_2O_4 (магн.)	Кислотний червоний 88	111,1	[7]
NiFe_2O_4	Реактивний синій 5	472,16	[5]

III. Вплив вихідної концентрації барвника та кількості адсорбента на адсорбційні властивості шпінельних наносорбентів

Вплив вихідної концентрації барвника Конго червоного (50, 75, 100, 125 і 150 мг л⁻¹) на адсорбційну здатність феритів досліджено у роботі [6] (рис. 8, а-д). Видно, що збільшення вихідної концентрації Конго червоного від 50 до 150 мг/л зумовлює збільшення адсорбційної ємності зразків: з 16,7 до 30,6 мг/г для Fe_3O_4 ; з 63,1 до 87,5 мг/г для Fe_3O_4^* ; з 50,2 до 71,3 мг/г для NiFe_2O_4 ; з 35,5 до

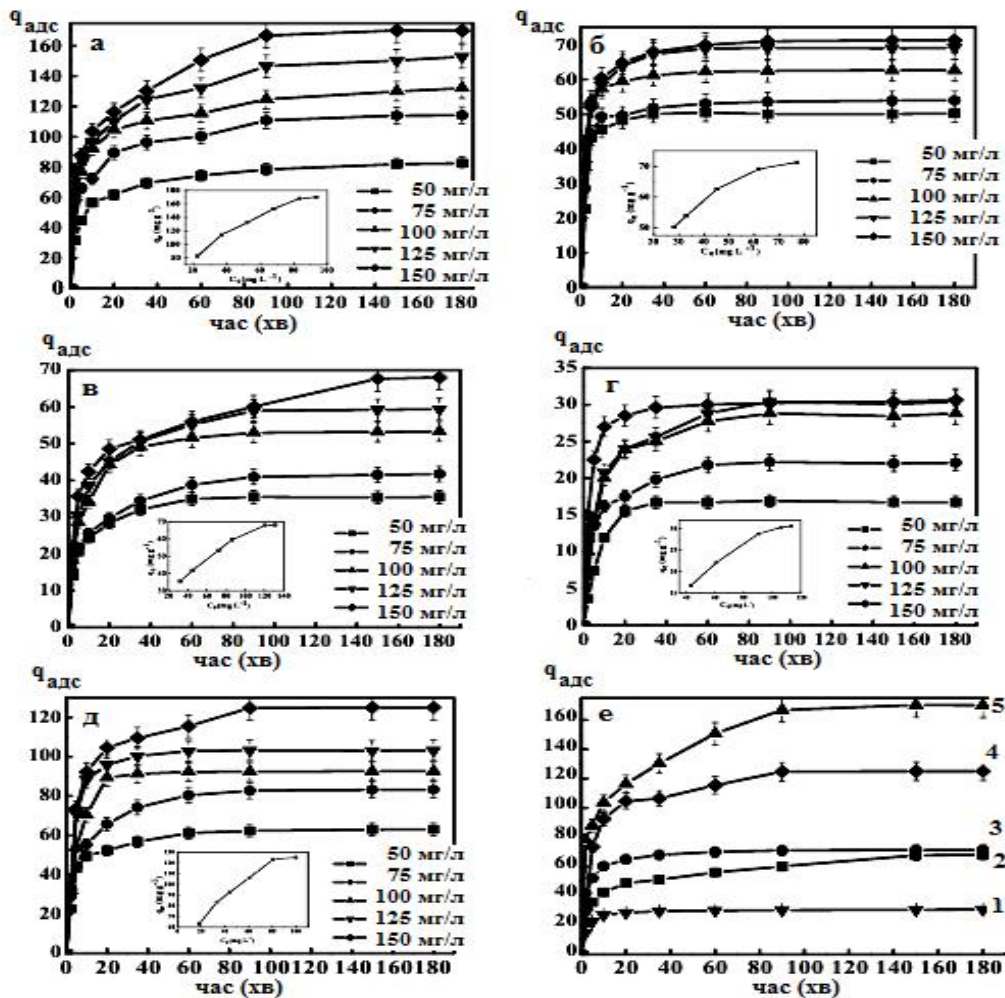


Рис. 8. Вплив початкової концентрації барвника Конго червоного на його видалення: а – Fe_3O_4 , б – Fe_3O_4^* , в – NiFe_2O_4 , г – MnFe_2O_4 , д – CoFe_2O_4 ; е – адсорбційна ємність зразків: 1 – Fe_3O_4 , 2 – MnFe_2O_4 , 3 – NiFe_2O_4 , 4 – Fe_3O_4^* , 5 – CoFe_2O_4 (адсорбційні значення для Конго червоного: 50 мл із 150 мг/л барвника, доза адсорбенту 0,015 г, рН = 7, Т = 291 К) [6].

68,0 мг/г для $MnFe_2O_4$ і з 82,6 до 170,0 мг/г для $CoFe_2O_4$.

З рис. 8 видно, що адсорбція Конго червоного відбувається швидко на початковій стадії, а потім стає повільнішою. Це пояснюється тим, що на початковій стадії для адсорбції доступна велика кількість вільних ділянок поверхні, а з часом решту вільної поверхні буде важко зайняти через сили відштовхування, які діють між молекулами барвника Конго червоного, адсорбованими на поверхні феритів, і розчином.

Зрозуміло, що процес адсорбції дуже сильно залежить від початкової концентрації розчину. Адсорбційна ємність синтезованих зразків Fe_3O_4 , $Fe_3O_4^*$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ показано на рис. 8, е, та у таблиці 2. Видно, що $CoFe_2O_4$ має найвищу адсорбційну ємність серед наведених шпінельних феритів, зокрема вона у 5 разів більша, ніж у Fe_3O_4 . Це пояснюється частковою оберненістю структури, тобто розташуванням двозарядних катіонів у А- та В-позиціях шпінельної ґратки: $Fe^{3+}Co_x^{2+}[Co_{1-x}^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Таким чином, розподіл катіонів у шпінельних феритах може бути одним з важливих чинників, які впливатимуть на їх адсорбційну ємність.

На рис. 9 показано процес адсорбції MFe_2O_4 в залежності від часу. Світло-рожевий розчин спостерігається через 2 хв. адсорбції. Далі збільшення часу адсорбції до 40 хв. викликає знебарвлення розчину. Важливим є просте і швидке відділення Конго червоного, адсорбованого на



Рис. 9. Процес адсорбції Конго червоного на MFe_2O_4 в залежності від часу: розчин Конго червоного через 2 хв.; через 40 хв. [6].

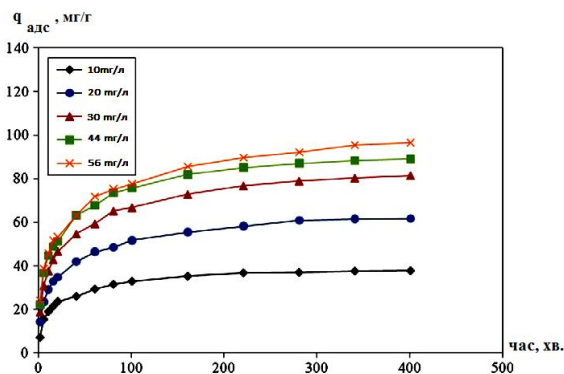


Рис. 10. Вплив початкової концентрації барвника на адсорбцію Кислотного червоного 88 на магнітному $ZnFe_2O_4$ [7].

MFe_2O_4 , від забрудненої води, що може бути досягнуто завдяки дії зовнішнього магнітного поля.

На основі кінетичних моделей адсорбції та термодинамічних розрахунків в роботі [6] зроблено висновок, що електростатична адсорбція була основним механізмом адсорбції. Важливим фактором є тип заряду на поверхні ферит-шпінелей та зміна дзета-потенціалу адсорбенту в електроліті. Нижче $pH_{ТНЗ}$ (ТНЗ – точка нульового заряду), поверхня адсорбента має позитивний заряд, і спостерігається адсорбція аніонів. З іншого боку, коли вона має негативний заряд, то збільшується ступінь адсорбції катіонних барвників. $pH_{ТНЗ}$ для MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) є 4,5 [53], 6,5 [54], 6,5-6,6 [54,55] і 6,6-6,8 [56] відповідно. В роботі [6] для Конго червоного встановлено кінцеве значення рН на рівні 7,0. Тобто, фактичне значення рН є більше, ніж всі значення $pH_{ТНЗ}$ феритів, тому поверхня адсорбенту має негативний заряд. В молекулі Конго червоного є дві функціональні групи – кислотна сульфогрупа і аміногрупа. Ці групи можуть повністю розчинитись і протонуватись у воді, набуваючи, таким чином, негативного і позитивного зарядів відповідно. Є дві первинні аміногрупи ($-NH_2$), прикріплені до двох нафталенових кілець і розташовані на двох кінцях молекули Конго червоного відповідно. Крім того, група $-NH_2$ є як гідрофільною, так і хромогенною групою. Таким чином, присутність $-NH_2$ робить барвник Конго червоний розчинним у воді і надає воді червоного забарвлення. Ферити з негативним зарядом схильні адсорбувати протоновані NH_2 -групи, які мають позитивний заряд, відповідно молекули Конго червоного адсорбуються на поверхні фериту. Підтвердженням електростатичної взаємодії між феритами і молекулами барвника Конго червоного є отримання після адсорбції прозорого розчину (рис. 9).

У роботі [7] досліджено вплив початкової концентрації барвника на адсорбцію Кислотного червоного 88 на магнітному $ZnFe_2O_4$ в діапазоні концентрацій 10–56 мг/л при $pH = 7,0$ і $T = 303 K$ (рис. 10).

З рис. 10 видно, що адсорбція барвника Кислотного червоного 88 на магнітному $ZnFe_2O_4$ збільшується з часом і через 340 хв. встановлюється рівновага. Адсорбція спочатку йде швидко, а потім сповільнюється, можливо тому, що велика кількість

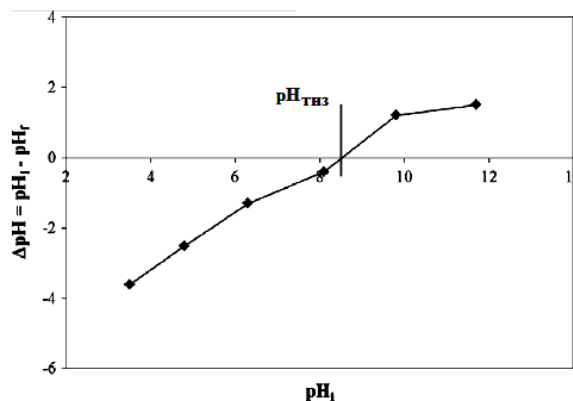


Рис. 11. $pH_{ТНЗ}$ магнітного $ZnFe_2O_4$ [4].

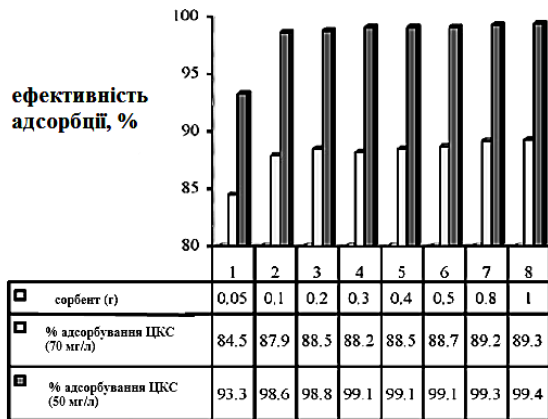


Рис. 12. Вплив кількості магнітного композиту CuFe_2O_4 /тирса на адсорбцію барвника ЦКС (30 мл розчину ЦКС, початкова концентрація 50 і 70 мг/л, $\text{pH} = 2,0$) [4].

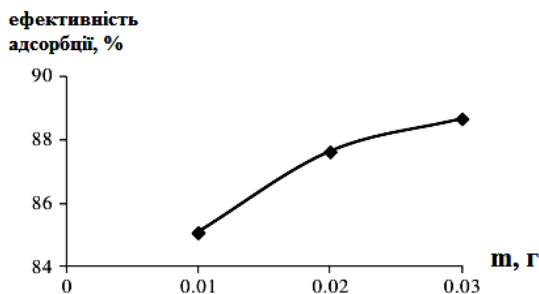


Рис 13. Вплив дози адсорбенту на адсорбцію Реактивного синього 5 на NiFe_2O_4 (початкова концентрація барвника 50 мг/л, об'єм розчину барвника 10 мл, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 1$) [5].

вільних місць на поверхні адсорбента доступна на початковому етапі, а потім вільну поверхню, що залишилася, важко зайняти через сили відштовхування, що діють між молекулами барвника, адсорбованими на магнітному ZnFe_2O_4 , та твердою фазою. Адсорбційна ємність у стані рівноваги збільшується з 37,8 до 96,5 мг/г при збільшенні вихідної концентрації барвника з 10 до 56 мг/л. Встановлено, що поверхня магнітного ZnFe_2O_4 має нульовий заряд при $\text{pH} = 8,5$ (рис. 11).

В останні роки увагу дослідників привертає пошук дешевих адсорбентів, серед яких досить поширеною є тирса. В роботі [4] хімічним співосадженням синтезовано магнітний композит CuFe_2O_4 /тирса та досліджено вплив кількості адсорбента на процес адсорбції барвника Ціанінового кислотного синього (ЦКС) (рис. 12). Експерименти проводили з використанням 30 мл розчину барвника з початковою концентрацією барвника 50 і 70 мг/л і початковим $\text{pH} = 2,0$. Ефективність видалення ЦКС збільшилася до 98 % при внесенні 0,1 г композиту CuFe_2O_4 /тирса. Позитивне співвідношення між дозою адсорбенту і ефективністю видалення барвника пов'язане зі збільшенням площі поверхневих взаємозамінних порожнин нанокompозиту.

Для дослідження впливу початкової концентрації барвника на адсорбцію ЦКС на композиті CuFe_2O_4 /тирса [4] були обрані різні вихідні концентрації ЦКС (20, 30, 40, 50, 60 і 70 мг/л). Результати показали, що відсоток ефективності адсорбції ЦКС зменшується зі збільшенням вихідної концентрації барвника в розчині. Кількість видаленого барвника збільшується із зменшенням pH (максимум при $\text{pH} = 2$) та зі збільшення маси адсорбенту від 0,05 до 1 г. Пояснюється це зменшенням доступної вільної поверхні адсорбента з часом та дією сил відштовхування між молекулами ЦКС, адсорбованими на поверхні та фазою розчину.

У роботі [5] досліджено адсорбційні властивості наночастинок NiFe_2O_4 , синтезованих золь-гель методом, по відношенню до барвника Реактивного синього 5. Встановлено (рис.13), що при збільшенні дози адсорбенту відсоток видалення барвника також збільшується, що пов'язано із збільшенням вільної поверхні адсорбенту.

Максимальна адсорбційна ємність ($q_{\text{адс}}$) NiFe_2O_4 для РС5 в роботі [5] є дуже високою – 472,16 мг/г, тобто NiFe_2O_4 є прекрасним адсорбентом з хорошою адсорбційною ємністю. Крім того, було досліджено чотири цикли процесу адсорбції-десорбції для того, щоб встановити, чи можливе подальше використання NiFe_2O_4 . Сполука NiFe_2O_4 може бути легко і повністю відокремлена з розчину шляхом застосування магніту і середній коефіцієнт вилучення становить близько 95 % протягом цих циклів. Це означає, що NiFe_2O_4 може бути повторно використаний кілька разів із значною високою ефективністю видалення.

IV. Вплив pH на адсорбційну ємність шпінельних наносорбентів

Відомо, що величина та механізм адсорбції органічних і неорганічних речовин у розчинах залежать від pH середовища. Величина pH адсорбційного середовища визначає хімічну форму адсорбату в розчині та стан поверхні адсорбента.

В роботі [1] досліджено вплив pH на адсорбцію барвника Метиленового синього на адсорбенті при $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Встановлено, що ефективність адсорбції зростає зі збільшенням pH та знаходиться в максимумі при $\text{pH} = 7$, а поглинаюча здатність в цьому випадку є найнижчою (рис.14).

Ефект впливу pH пояснюється природою і адсорбента, і адсорбата в залежності від pH . На поверхні MgAl_2O_4 утворюються групи типу M-OH . Залежно від величини pH , ці M-OH групи дисоціюють з утворенням позитивно зарядженої поверхні M-OH_2^+ (в кислому середовищі) або негативно зарядженої поверхні M-O^- (в лужному середовищі). Оскільки МС є основним барвником, а $\text{pH}_{\text{тнз}}$ магній-алюмінівої шпінелі становить 11,8, то ці чинники сприяють низькій адсорбції МС при низьких значеннях pH . Саме тому адсорбція МС ефективна при більш високому $\text{pH} = 7-9$.

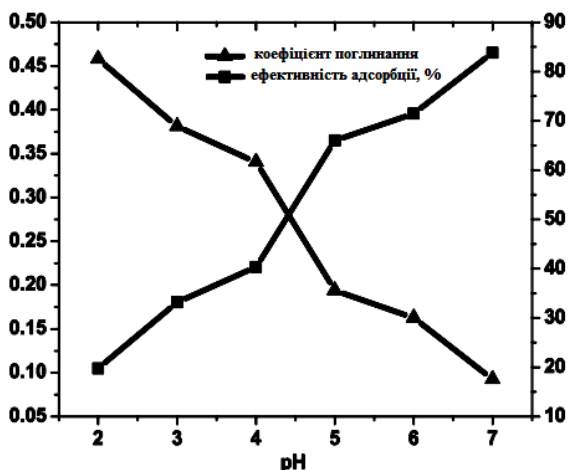


Рис. 14. Залежність відсотку адсорбування МС та коефіцієнта поглинання при λ_{\max} від рН [3].

Вплив рН на видалення барвника Реактивного синього 5 на поверхні наночастинок NiFe_2O_4 було вивчено і у роботі [5]. Для встановлення оптимального значення рН величина рН змінювалась наступним чином: 1, 3, 5, 7, 9 і 11 з фіксованою початковою концентрацією барвника (50 мг/л) і часом взаємодії (10 хвилин). Вплив рН на видалення РС5 наведено на рис. 15. При рН = 1 було досягнуто видалення РС5 вище 90 %. РС5 є аніонним барвником через низьку величину pK_a сульфонової групи. Зі збільшенням рН негативні заряди на NiFe_2O_4 відштовхують аніонний барвник і зменшується ефективність видалення барвника.

Вплив рН на адсорбційну ємність Кислотного червоного 88 (КЧ88) на магнітному ZnFe_2O_4 було досліджено у роботі [7] в інтервалі значень рН від 3,2 до 10,7 при сталій концентрації барвника 20 мг/л і 303 К (рис. 16).

Видно (рис. 16), що при збільшенні рН розчину адсорбційна ємність зменшується. Максимальна адсорбційна ємність адсорбента становить 130,6 мг/г при рН = 3,2. Велике зниження адсорбційної ємності від 130,6 до 21,2 мг/г спостерігається, коли рН розчину барвника збільшували з 3,2 до 9,2. Коли рН збільшували з 9,2 до 10,7, адсорбційна ємність КЧ88 знизилася з 21,2 до 17,5 мг/г. КЧ88 – це аніонний моноазобарвник, який має кислотну сульфогрупу ($\text{R-SO}_3\text{Na}$). У водному розчині він дисоціює на іони натрію Na^+ і сульфонатні аніони R-SO_3^- . Значення $pH_{\text{ТНЗ}}$ для магнітного ZnFe_2O_4 дорівнює 8,5, тобто це значення рН, при якому поверхневий заряд на адсорбенті дорівнює нулю. Поверхня адсорбенту має позитивний заряд при рН < $pH_{\text{ТНЗ}}$, і негативний заряд при рН > $pH_{\text{ТНЗ}}$. Це означає, що при рН < 8,5, поверхня магнітного ZnFe_2O_4 стає позитивно зарядженою на користь адсорбції КЧ88 в аніонній формі. Таким чином, при зменшенні рН поверхня адсорбента більш позитивно заряджена, результатом чого є сильніше притягання між магнітним ZnFe_2O_4 і КЧ88. З іншого боку, у міру збільшення рН розчину, кількість позитивно заряджених місць зменшується і тим самим поглинання КЧ88 зменшується. Крім того, коли рН розчину вище $pH_{\text{ТНЗ}}$, поверхня магнітного ZnFe_2O_4 стає більш негативно заряджена і

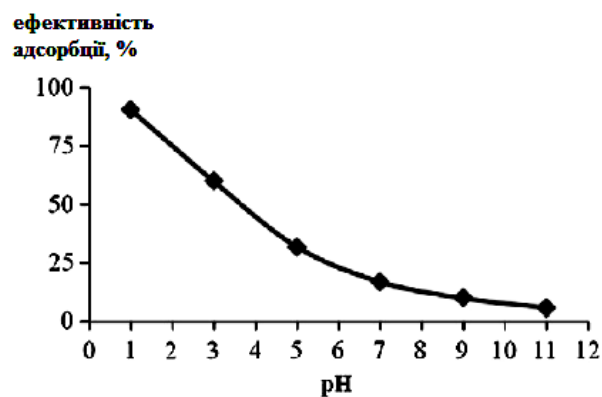


Рис. 15. Вплив рН на видалення РС5 на NiFe_2O_4 (мас: адсорбенту 0,03 г, початкова концентрація барвника 50 мг/л, об'єм розчину барвника 10 мл, $T = 298 \text{ K}$, час 10 хв.).

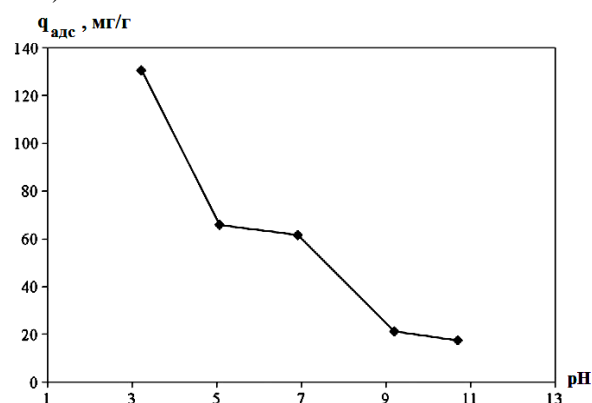


Рис.16. Вплив рН розчину барвника на адсорбцію КЧ88 на магнітному ZnFe_2O_4 (умови експерименту: C (КЧ88) = 20 мг/л, $T = 303 \text{ K}$) [5].

електростатичне відштовхування перешкоджає адсорбції аніонів барвника.

Висновки

Аналіз літературних джерел довів, що шпінельні оксидні наноматеріали є перспективними адсорбентами для видалення органічних барвників із стічних вод. Ці матеріали мають високу хімічну стійкість, термічну стабільність і міцність, а, отже, більш тривалий час життя, на відміну від традиційних адсорбентів (вуглецю, скла чи полімерних матеріалів). Дослідження кінетики адсорбції вказує на те, що механізм адсорбції залежить від природи адсорбата і адсорбенту. Враховуючи експериментальні дані, можна зробити висновок, що на адсорбційну ємність шпінельних феритів та алюмінатів впливає як розподіл катіонів між А- і В-позиціями, так і початкове значення рН розчину, доза адсорбента та вихідна концентрація органічного барвника.

Татарчук Т.Р. – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії;
Палійчук Н.Д. – магістр.

- [1] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, *Process Biochem.* 41, 187 (2006).
- [2] V. Dulman, S.M. Cu-Man, *J. Hazard. Mater.* 162, 1457 (2009).
- [3] B. Ismail, S.T. Hussain, S. Akram, *Chemical Engineering Journal* 219, 395 (2013).
- [4] S. Hashemian, M. Salimi, *Chemical Engineering Journal* 188, 57 (2012).
- [5] I. Khosravi, M. Eftekhari, *Powder Technology* 250, 147 (2013).
- [6] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Q. Jiang, *Chemical Engineering Journal* 181–182, 72 (2012).
- [7] W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bielun, U. Narkiewicz, *J. of Colloid and Interface Sci.* 398, 152 (2013).
- [8] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, *J. Hazard. Mater.* 181, 1039 (2010).
- [9] J. Ma, Y. Jia, Y. Jing, Y. Yao, J. Sun, *Dyes and Pigments* 93, 1441 (2012).
- [10] E. Guibal, J. Roussy, *J. React. Funct. Polym.* 67, 33 (2007).
- [11] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, *Chem. Eng. J.* 133 (1–3), 195 (2007).
- [12] J. Chen, L. Zhu, *Chemosphere* 65, 1249 (2006).
- [13] M. Muthukumar, N. Selvakumar, *Dyes and Pigments* 62, 221 (2004).
- [14] R. Sary, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin, *Desalination* 212, 165 (2007).
- [15] V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2), 292 (2007).
- [16] L. Gomes, D.W. Miwa, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (7), 223 (2011).
- [17] P. Chulhwan, Y. Lee, T.H. Kim, B. Lee, J. Lee, S. Kim, *J. Microbiol. Biotechnol.* 14 (6), 1190 (2004).
- [18] Y. Fu, T. Viraraghavan, *Bioresour. Technol.* 79 (3), 251 (2001).
- [19] W.X. Chen, W.Y. Lu, Y.Y. Yao, M.H. Xu, *Environ. Sci. Technol.* 41, 6240 (2007).
- [20] J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A* 151, 213 (2002).
- [21] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, *J. Colloid Interface Sci.* 288, 371 (2005).
- [22] S. Chakraborty, M.K. Purkait, S. Dasgupta, S. De, J.K. Basu, *Sep. Purif. Technol.* 31, 141 (2003).
- [23] M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De, *Sep. Purif. Technol.* 37, 81 (2004).
- [24] P. Cooper, *Society of Dyers and Colorists* (Alden Press, Oxford, 1995).
- [25] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 66, 792 (2011).
- [26] N. Nasuha, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 166, 783 (2011).
- [27] A.B. Albadrin, C. Mangwandi, A.H. Al-Muhtaseb, G.M. Walker, S.J. K. Allen, *Chem. Eng. J.* 179, 193 (2011).
- [28] O.O. Kehinde, T.A. Oluwatoyin, O.O. Aderonke, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 3, 360 (2009).
- [29] Ö. Mahmut, S.I. Ayhan, *J. Process Biochem.* 40, 565 (2005).
- [30] L. Piyawan, N. Woranan, T. Paitip, *J. Environ. Manag.* 90, 912 (2009).
- [31] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, *J. Hazard. Mater.* 141, 77 (2007).
- [32] H. Wang, Y. Shen, C. Shen, Y. Wen, H. Li, *Desalination* 284, 122 (2012).
- [33] K.A. Tan, N. Morad, T.T. Teng, I. Norli, P. Panneerselvam, *APCBEE Proc.* 1, 83 (2012).
- [34] J.H. Park, I. Jang, B. Kwon, S.C. Jang, S.G. Oh, *Mater. Res. Bull.* 48, 469 (2013).
- [35] M.J. Iqbal, B. Ismail, C. Rentenberger, H. Ipser, *Mater. Res. Bull.* 46, 2271 (2011).
- [36] T. Tatarчук, *Ekologia I Technica* 22 (2), 70 (2014).
- [37] K.S. Stefansk, M. Nowacka, A.K. Radzimska, T. Jesionowski, *Dyes and Pigments* 94, 338 (2012).
- [38] D.A. Fungaro, M. Yamaur, T.E.M. Carvalho *J. At. Mol. Sci.*, 2, 305 (2011).
- [39] N. Buvanewari, C. Kannan, *J. Environ. Sci. Eng.* 52, 361 (2010).
- [40] X.Y. Hou, J. Feng, X.H. Liu, Y.M. Ren, Z.J. Fan, M.L. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* 353, 524 (2011).
- [41] L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, *Desalination* 266, 72 (2011).
- [42] L. Zhou, C. Gao, W. Xu, *ACS Appl. Mater. Interface* 2, 1483 (2010).
- [43] B. Zargar, H. Parham, A. Hatamie, *Chemosphere* 76, 554 (2009).
- [44] D.A. Baranov, S.P. Gubin, *Radiojееlektronika. Nanosistemy. Informacionnye tehnologii* 1(1-2), 129 (2009).
- [45] J. Jing, M.Y. Yan, *Mater. Lett.* 61, 4276 (2007).
- [46] Y. Ji, P. Juan, L. Kaicheng, G. Rui, X. Dianliang, J. Jinping, *J. Hazard. Mater.* 143, 379 (2007).
- [47] L. Shuangshuang, C. Xuegang, Y. Ying, Y. Suhang, C. Jipeng, X. Meisheng, *J. Hazard. Mater.* 171, 634 (2007).
- [48] Q.Y. Gui, H. Bing, T.S. Zheng, M.Y. Le, Y.W. Xiu, *Dyes and Pigments* 55, 9 (2002).
- [49] V. Sepelak, K.D. Becker, *Mater. Sci. Eng. A.* 861, 375 (2004).
- [50] R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A.G. Souza, *Mat. Res. Bull.*, 41, 183 (2006).
- [51] L. Zhang, Y. Wu., *Journal of Nanomaterials* 2013, Article ID 640940 (2013).
- [52] E. Girgis, M. Wahsh, A. Othman, L. Bandhu, K.V. Rao, *Nanoscale Research Letters* 6, 460 (2011).
- [53] M.L. Esteves, A. Cortes, M.T. Lugo, C. Rinaldi, *J. Magn. Mater.* 321, 3061 (2009).
- [54] M. Barale, G. Lefuvre, F. Carrette, H. Catalette, M. Fudoroff, G. Cote, *J. Colloid Interface Sci.* 328, 34 (2008).
- [55] J. Vicente, J.D.G. Duran, A.V. Delgado, *Colloid Surf. A.* 195, 181 (2001).

- [56] R.C. Plaza, J. de Vicente, S. Gomez-Lopera, A.V. Delgado, J. Colloid Interface Sci. 242, 306 (2001).

T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk

Adsorption Properties of Spinel Nanosorbents

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
e-mail: tatar_ch@inbox.ru*

This review analyzes the current state of research in the field of spinel nanosorbent. The influence of the synthesis method (chemical co-precipitation, sol-gel method, hydrothermal method) on the structure and morphology of the nanoparticles (based on scanning and transmission electron microscopy) was considered. The adsorption properties of spinel aluminates and ferrites in relation to common synthetic organic dyes: methylene blue, reactive blue 5, Congo red, acid red 88, acid blue cyanine was described. The influence of initial dye concentration, amount of adsorbent, the pH at adsorption capacity of the magnetic spinel nanosorbents was considered and grounded electrostatic adsorption mechanism.

Keywords: adsorption, spinel, magnesium aluminate, ferrite, adsorbent, dye.