

**СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ**

А.П. Тронов^{1✉}, А.В. Толчев¹, В.В. Фадеев², В.В. Авдин², Р.С. Морозов²

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉ arteq_tron@mail.ru

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа, спектрофотометрии, инфракрасной спектроскопии исследована сорбция органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом (СДГ) магния и алюминия с удельной поверхностью ~ 200 м²/г, полученного методом низкого насыщения. Показано, что сорбционная емкость слоистого двойного гидроксида в случае раствора метиленового оранжевого достигает 82 %, а для раствора метиленового синего – 15 %. Экспериментально установлено, что сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо значимых изменений в рентгеновской дифракционной картине образцов до и после сорбции. Сделано предположение о том, что сорбция красителей происходит на поверхности образца (физическая сорбция). В пользу физической сорбции свидетельствует большая удельная поверхность слоистого двойного гидроксида. Анализируются возможные причины различной сорбционной емкости для растворов МО и МС.

Ключевые слова: слоистый двойной гидроксид, магний, алюминий, гидротальцит, сорбция, метиленовый синий, метиленовый оранжевый, сорбционная емкость, физическая сорбция, удельная поверхность

Для цитирования: Сорбция органических красителей слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия / А.П. Тронов, А.В. Толчев, В.В. Фадеев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 154–160. DOI: 10.14529/chem240415

Original article
DOI: 10.14529/chem240415

**SORPTION OF ORGANIC DYES BY LAYERED
DOUBLE MAGNESIUM AND ALUMINUM HYDROXIDE**

A.P. Tronov^{1✉}, A.V. Tolchev¹, V.V. Fadeev², V.V. Avdin², R.S. Morozov²

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ arteq_tron@mail.ru

Abstract. The sorption of organic dyes was studied by the methods of X-ray phase analysis, spectrophotometry, and infrared spectroscopy, using methylene orange (MO) and methylene blue (MB) as a case study, by layered double hydroxide (LDH) of magnesium and aluminum with a specific surface area of ~ 200 m²/g, obtained by the low saturation method. It has been shown that the sorption capacity of layered double hydroxide in the case of a solution of MO reaches 82%, and for a solution of MB it is 15%. It has been experimentally established that the sorption of dyes does not lead to structural changes in LDH, as evidenced by the absence of any significant changes in the X-ray diffraction pattern of the samples before

and after sorption. An assumption has been made that the sorption of dyes occurs on the surface of the sample (physical sorption). The theory of physical sorption is supported by the large specific surface area of the layered double hydroxide. Possible reasons for different sorption capacities for MO and MB solutions have been analyzed.

Keywords: layered double hydroxide, magnesium, aluminum, hydrotalcite, sorption, methylene blue, methylene orange, sorption capacity, physical sorption, specific surface area

For citation: Tronov A.P., Tolchev A.V., Fadeev V.V., Avdin V.V., Morozov R.S. Sorption of organic dyes by layered double magnesium and aluminum hydroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):154–160. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240415

Введение

Проблема удаления токсичных органических красителей из сточных вод, например, текстильных производств, является актуальной и требует своего решения. Наиболее предпочтительным, эффективным и недорогим является процесс адсорбции [1]. В качестве адсорбентов используют различные материалы, например цеолиты, полимеры, активированный уголь, углеродные нанотрубки, слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Анализ литературных данных [2–15] показывает, что в последнее время большое внимание уделяется системам на основе СДГ благодаря их большой площади поверхности, структурной стойкости, простоте и дешевизне их синтеза [16–18]. Ранее нами были синтезированы слоистые двойные гидроксиды из растворов солей магния и алюминия методами низкого и высокого насыщения реакционной смеси, различающиеся скоростью подачи раствора солей в щелочную среду и ее концентрацией. Показано, что образец, синтезированный по методу низкого насыщения, представляет собой однофазный слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, который характеризуется большой удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ [19].

Целью данной работы являлось исследование процесса сорбции органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным по методу низкого насыщения.

Экспериментальная часть

Образец СДГ получали по методу низкого насыщения. Для этого готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в мольном соотношении катионов 3:1. В мерной колбе на 75 мл растворяли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 19,2 г (0,075 моль) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 9,4 г (0,025 моль). Раствор солей прибавляли по каплям со скоростью 0,5 мл/мин в колбу, содержащую 50 мл 0,2 М раствора Na_2CO_3 . Для поддержания pH системы в диапазоне 9,5–10,0 капельным методом добавляли 1,6 М раствор NaOH. Температуру реакционной среды поддерживали равной $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 400 об/мин. После окончания осаждения полученную суспензию выдерживали при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов также при постоянном перемешивании. Далее суспензию разделяли центрифугированием при скорости вращения 3500 об/мин, промывая осадок теплой дистиллированной водой до достижения pH маточного раствора значений 7,0–7,5. Осадки сушили при комнатной температуре в эксикаторе с CaCl_2 в течение 96 часов.

Для исследования процесса сорбции органических красителей была разработана методика, суть которой заключается в следующем. Строили калибровочные кривые сорбции растворов красителей, записывая значения оптической плотности для диапазона известных концентраций растворов красителей при длине волны максимального светопоглощения $\lambda = 460 \text{ нм}$ для МО и $\lambda = 665 \text{ нм}$ для МС, соответственно. Толщина светопоглощающего слоя составляла $l = 0,5 \text{ см}$. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Измерения проводили на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ.

Изучение кинетики сорбции проводили путем добавления 250 мг СДГ в 100 мл раствора красителя с концентрацией 20 мг/л. Смесь перемешивали при комнатной температуре пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Далее, через определенные промежутки времени отбирали по 3 мл исследуемого раствора красителя. Пробы центрифугировали при скорости вращения 3500 об/мин в течение 5 минут, а затем определяли равновесную концентрацию краси-

теля в растворе. Количество красителя, перешедшего из раствора в твердую фазу, определяли по формуле

$$m(\%) = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \cdot 100,$$

где C_0 и C – исходная и равновесная концентрации красителя в растворе (мг/л), соответственно.

Рентгенофазовый анализ слоистых двойных гидроксидов до и после сорбции проводился с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV, CuK_α -излучение. Инфракрасная спектроскопия проводилась на аппарате Shimadzu IRAffinity-1S.

Результаты исследования сорбции органических красителей образцом СДГ представлены на рис. 1. Анализ сорбционной кривой для метиленового синего (см. рис. 1а) позволяет сделать вывод о том, что процесс удаления красителя из раствора начинает происходить уже в первую минуту, достигая значения, равного 11 %. Затем, до конца эксперимента, концентрация МС практически не менялась, а ее среднее значение составляло ~ 12 %. Конечное количество сорбированного красителя из раствора на СДГ составило 12,8 %.

Характер сорбции метиленового оранжевого, как следует из данных, представленных на рис. 1б, отличается от такового для метиленового синего. Так, на кривой сорбции МО процесс удаления красителя также начинается в первую минуту добавления СДГ в раствор красителя, однако, уже через 2 минуты количество сорбированного из раствора красителя достигает ~75 %. В течение последующих 30 минут наблюдается монотонное увеличение величины m до ~ 80 % и далее, до конца эксперимента величина m достигает 82 %.

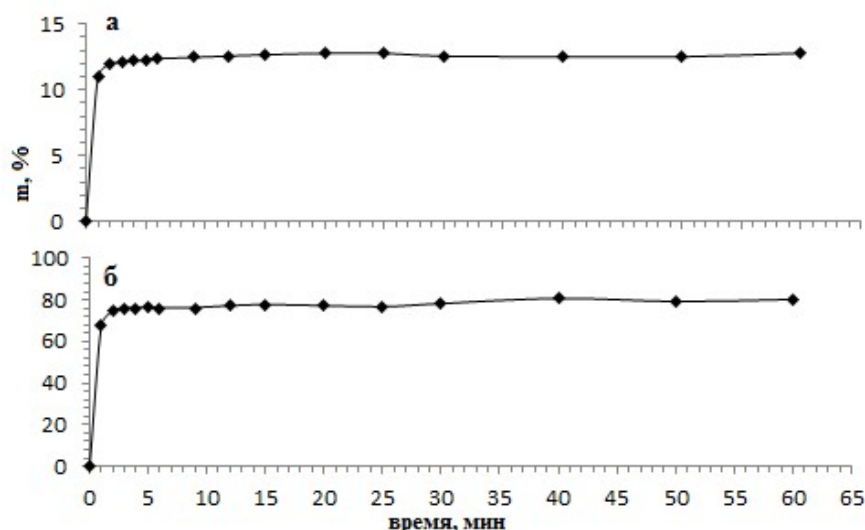


Рис. 1. Кривые сорбции красителя МС (а) и МО (б) на образце СДГ

На рис. 2 представлены результаты ИК спектроскопии образцов до и после сорбции красителей. Так, на спектрах образца СДГ (см. рис. 2а), полученного методом низкого насыщения, наблюдается широкая полоса максимума в области $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи O--H , которые можно отнести как к гидроксильным группам, так и к молекулам воды, адсорбированным на поверхности, а также находящимся в межслоевом пространстве СДГ. Интенсивные полосы поглощения в области $1370\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ относятся к валентным симметричным колебаниям связей C=O и N=O , которые характеризуют карбонат и нитрат-анионы в межслоевом пространстве [20–23]. Соседний максимум в области 1645 cm^{-1} характеризует деформационные колебания связи O--H [24–26]. Максимум в области 440 cm^{-1} , согласно [22], можно отнести к колебаниям связей Mg--O и Al--O .

На спектрах образцов СДГ (см. рис. 2б,в) можем наблюдать, что интенсивность полос поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связей C=O и N=O при $1370\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ заметно увеличилась после сорбции. В литературе отмечается, что это связано с асимметричным растяжением анионов [27]. Так, в случае с анионным красителем МО, интенсивность светопропускания умень-

шилась с 35 до 15 %, а в случае с катионным красителем МС – до 25 %. У образца СДГ + МО наблюдаются полосы поглощения при 1030 см^{-1} , 1110 см^{-1} , характеризующие валентные колебания связи S–O, и C–S, соответственно, которые относятся к сульфонат-анионам красителя МО [28]. О наличии молекулы МО свидетельствуют также полоса поглощения при 1120 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям 1, 4-го заместителя в бензольном кольце, и полоса поглощения при 1150 см^{-1} , характеризующая валентные колебания связи C–N [29, 30].

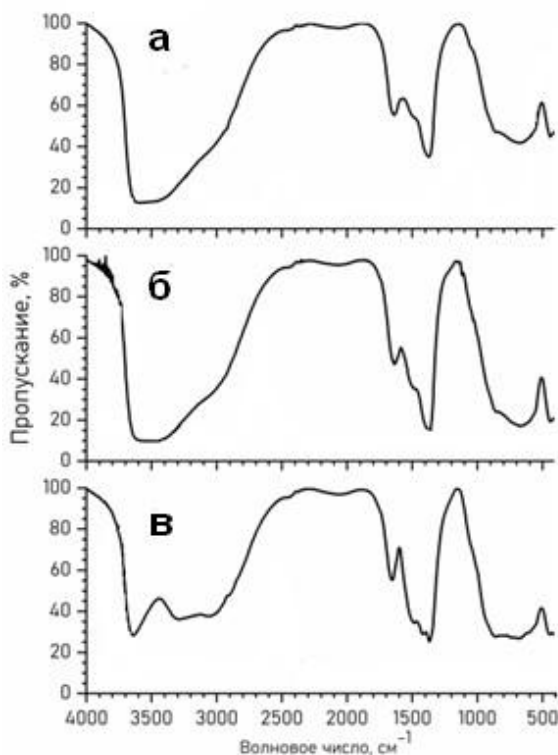


Рис. 2. ИК-спектры образцов:
а) СДГ; б) СДГ + МО; в) СДГ + МС

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм образцов до и после сорбции красителей.

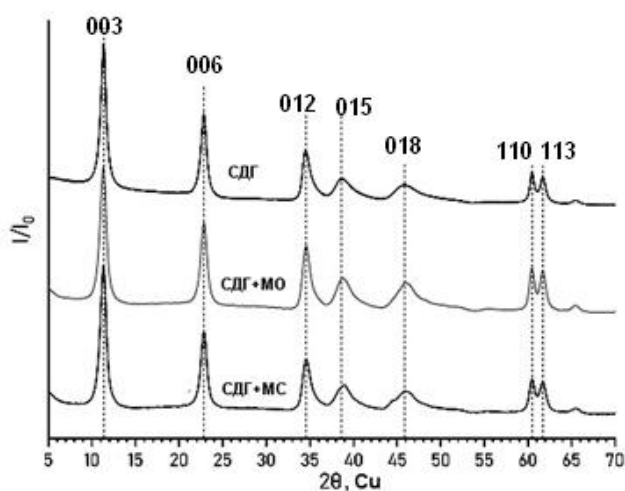


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после сорбции красителей

Проведенный анализ углового распределения дифракционных максимумов и сравнение экспериментальных данных с литературными (ICCD card № 70–18802151) [31, 32] позволил сделать вывод о том, что исходный образец до проведения на нем сорбции можно отнести к слоистому двой-

ному гидроксиду магния и алюминия. Из сравнения дифрактограмм образцов СДГ до и после проведения сорбции красителей следует, что сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо значимых изменений в дифракционной картине образцов: положения, полуширины и интенсивности дифракционных максимумов.

Обсуждение результатов

Отсутствие структурных изменений в слоистом двойном гидроксиде магния и алюминия после проведения сорбции, с учётом перехода значительной части красителя из раствора в твёрдую фазу (в случае метилового оранжевого она достигает 82 %), позволяет предположить, что сорбция красителей осуществляется на поверхности образцов СДГ в результате межмолекулярных взаимодействий на внешних слоях СДГ, то есть в данном случае имеет место физическая сорбция. В пользу физической сорбции свидетельствует также то, что образец СДГ, используемый в экспериментах, обладает большой площадью удельной поверхности, достигающей $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Существенное различие в сорбционной емкости СДГ для метилового синего и метилового оранжевого можно объяснить следующим образом. Известно, что СДГ относят к классу неорганических соединений, состоящих из положительно заряженных бруситоподобных слоёв и отрицательно заряженных, гидратированных молекулами воды, межслоевых пространств. Часто их называют гидротальцитами или анионными глинами. Состав идеального гидротальцита, согласно [33] имеет вид $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, а структурную формулу СДГ можно представить в виде $[\text{M}^{(2+)}_{1-x}\text{M}^{(3+)}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{An}^-)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{(2+)}$ и $\text{M}^{(3+)}$ двух- и трехвалентные катионы металлов, которые занимают центры октаэдров с общими ребрами, в вершинах которых находятся OH^- -группы, образуя при этом бесконечные двумерные поверхностные слои (рис. 4). An^- – анионы, которые занимают гидратированную межслоевую область, уравнивающие общий заряд молекулы [34]. К ним относят широкое множество как неорганических анионов, например, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , NaF и т. д.; так и органических: карбоксилаты, сульфонаты, бензоаты, сукцинаты, полиоксометаллаты. Помимо этого, в качестве анионов могут выступать и сложные биомолекулы – ДНК [34], аминокислоты [2–4], белки и ферменты [5, 6] и т. д.

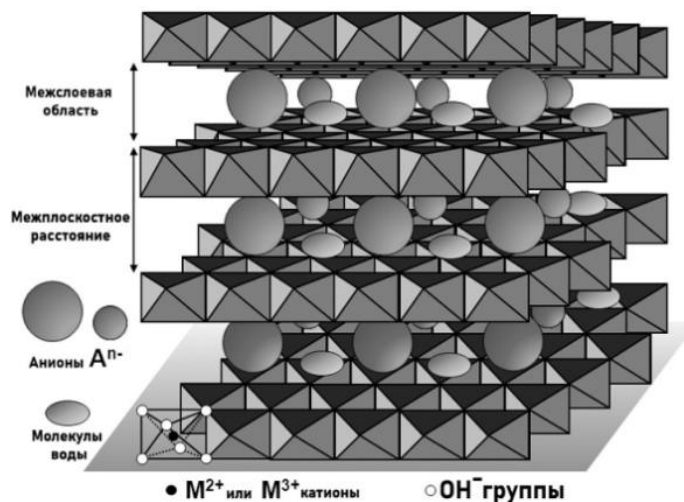


Рис. 4. Обобщенная структура слоистого двойного гидроксида

Органический краситель МС относится к катионным красителям (рис. 5а), из чего следует, что образовавшаяся в ходе диссоциации в водном растворе окрашенная катионная часть молекулы, вследствие кулоновского отталкивания с одноименным зарядом слоев СДГ (см. рис. 4), не позволяет сорбироваться полностью. В данном случае основным фактором удержания ионов красителя на СДГ являются межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами красителя и OH^- -группами, находящимися на внешнем слое СДГ [7, 8, 35]. К таким видам взаимодействия можно отнести водородные связи S-H , N-H , O-H , C-H и другие. МО, напротив, является анионным красителем (рис. 5б), поэтому образовавшаяся окрашенная анионная часть молекулы МО сорбируется гораздо лучше на внешних положительно заряженных слоях СДГ, чем молекулы МС.

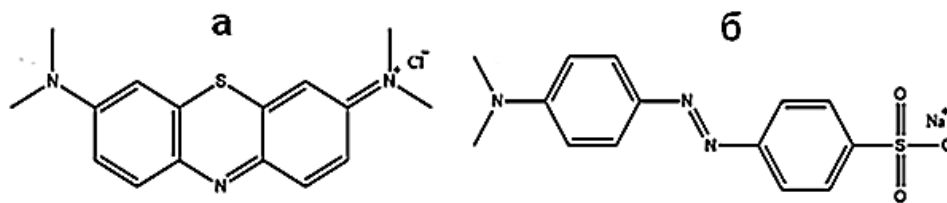


Рис. 5. Структура молекул органических красителей: а – МС; б – МО

Заключение

Исследована сорбция органических красителей на примере метиленового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученного методом низкого насыщения.

Установлено, что, сорбция красителей не приводит к структурным изменениям СДГ, сделан вывод о том, что, сорбция красителей происходит на поверхности образца (физическая сорбция).

Показано, что сорбционная ёмкость слоистого двойного гидроксида магния и алюминия, полученного методом низкого насыщения, в случае раствора метиленового оранжевого достигает 82 %, а для раствора метиленового синего – 12,8 %. Предложены возможные причины различия сорбционной емкости для растворов МО и МС.

Список источников

1. Zhou Y. // Environmental pollution. 2019. V. 252. P. 352. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
2. Aisawa S. // Journal of Solid State Chemistry. 2001. V. 162, No. 1. P. 52. DOI: 10.1006/jssc.2001.9340.
3. Fudala A., Pálinkó I., Hrivnák B., Kiricsi I. // Journal of thermal analysis and calorimetry. 1999. V. 56, No. 1. P. 317. DOI:10.1023/A:1010190315865.
4. Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W. // Clay science. 2000. V. 11, No. 3. P. 317. DOI:10.11362/jcssjclayscience1960.11.317.
5. Gardner E.A., Yun S.K., Kwon T. et al. // Applied clay science. 1998. V. 13, No. 5–6. P. 479. DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00040-4.
6. Bravo-Suárez J.J., Páez-Mozo E.A., Oyama S.T. // Chemistry of materials. 2004. V. 16, No. 7. P. 1214. DOI: 10.1021/cm034853c.
7. Miyata S. // Clays and Clay minerals. 1980. V. 28, No. 1. P. 50. DOI: 10.1346/CCMN.1980.0280107.
8. Rives V., Ulibarri M.A. // Coordination chemistry reviews. 1999. V. 181, No. 1. P. 61. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
9. Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K. // Clays and Clay Minerals. 1995. V. 43, No. 4. P. 427. DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430405.
10. Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G. et al. // International Journal of Pharmaceutics. 2001. V. 220, No. 1–2. P. 23. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00629-9.
11. Khan A.I., O'Hare D. // Mater. Chem. 2002. V. 12, No. 11. P. 3191. DOI: 10.1039/B204076J.
12. Wang Q., O'Hare D. // Chemical Reviews. 2012. V. 112, No. 7. P. 4124. DOI: 10.1021/cr200434v.
13. Pan D.A., Zhang H., Zhang T. et al. // Chemical Engineering Science. 2010. V. 65, No. 12. P. 3762. DOI: 10.1016/j.ces.2010.03.013.
14. Evans D.G., Duan X. // Chem. Commun. 2006. V. 5. P. 485. DOI: 10.1039/B510313B.
15. Williams G.R., O'Hare D. // Journal of Materials Chemistry. 2006. V. 16, No. 30. P. 3065. DOI: 10.1039/B604895A.
16. Hájek M., Kutálek P., Smoláková L. et al. // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 263. P. 160. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.006.
17. Tanaka R., Ogino I., Mukai S.R. // ACS omega. 2018. V. 3, No. 12. P. 16916. DOI: 10.1021/acsomega.8b02557.
18. Dixit M. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. V. 19, No. 2. P. 458. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.08.028.

19. Fadeev V.V., Tronov A. P., Tolchev A. V. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. V. 68, No. 5. P. 538. DOI: 10.1134/S0036023623600478.
20. Varga G., Szabados M., Kukovecz A. et al. // Materials Research Letters. 2020. V. 8, No. 2. P. 68. DOI: 10.1080/21663831.2019.1700199.
21. Abniki M., Moghimi A., Azizinejad F. // Journal of the Serbian Chemical Society. 2020. V. 85, No. 9. P. 1223. DOI: 10.2298/JSC191011004A.
22. Chen L., Sun B., Wang X. et al. // Journal of Materials Chemistry B. 2013. V. 1, No. 17. P. 2268. DOI: 10.1039/C3TB00044C.
23. Cardinale A.M., Carbone C., Consani S. et al. // Crystals. 2020. V. 10, No. 6. P. 443. DOI: 10.3390/cryst10060443.
24. Kim H.S., Kudo T., Honma I. // Solid State Ionics. 2010. V. 181, No. 19–20. P. 883. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.04.037.
25. Wang X., Zhu X., Meng X. // RSC advances. 2017. V. 7, No. 56. P. 34984. DOI: 10.1039/C7RA04646D.
26. Aisawa S., Nakada C., Hirahara H. et al. // Applied Clay Science. 2019. V. 180. P. 1. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105205.
27. Lafi R., Charradi K., Djebbi M.A. et al. // Adv.Powder Technology. 2016. V. 27, No. 1. P. 232. DOI: 10.1016/j.appt.2015.12.004.
28. DriciSetti N., Jouini N., Derriche Z. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. V. 71, No. 4. P. 556. DOI: 10.1016/j.jpics.2009.12.035.
29. Zaghloul A., Benhiti R., AitIchou A. et al. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 37. P. 3793. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.676.
30. Kuljiraseth J., Wangriya A., Malones J.M.C. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 243. P. 415. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.073.
31. Kong L., Tian Y., Pang Z. et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 371. P. 893. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.116.
32. Leont'eva N.N., Drozdov V.A., Bel'skaya O.B. et al. // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. P. 509. DOI: 10.1134/S1070363220030275.
33. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catalysis today. 1991. V. 11, No. 2. P. 173. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
34. Kwak S.Y. // Solid State Ionics. 2002. V. 151, No. 1–4. P. 229. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00714-2.
35. D'Souza S.A. // Advances in pharmaceuticals. 2014. V. 2014. P. 1–12. DOI: 10.1155/2014/304757.

Тронов Артем Павлович – старший преподаватель кафедры химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: arteq_tron@mail.ru

Толчев Александр Васильевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avtolchev@csu.ru

Фадеев Владислав Владимирович – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vladislav_fadeev98@mail.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

Морозов Роман Сергеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovrs@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.
The article was submitted 22 April 2024.*