

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ АЕРОСИЛОГЕЛІВ У СИСТЕМАХ З РІЗНИМ ЗНАЧЕННЯМ pH

Створення ефективних сорбентів на основі високодисперсного діоксиду кремнію (аеросилу) є актуальним завданням для аналітичного моніторингу довкілля. Модифікування поверхні аеросилогелів органічними полімерами або функціональними групами (амінними, карбоксильними, тіольними) дозволяє поєднувати переваги мінеральних носіїв зі специфічністю аналітичних реагентів для селективного вилучення важких металів.

Метою роботи було одержання геометрично однорідного пористого кремнезему — аеросилогелю та хімічне модифікування його поверхні (зокрема з використанням реакції Манніха) для створення сорбентів з амінними, карбоксильними та тіольними групами, а також дослідження їхньої ефективності у процесах вилучення іонів важких металів із водних розчинів.

Основними етапами роботи було синтез носія, модифікування його поверхні; визначення вмісту закріплених груп; дослідження фізико-хімічних властивостей та структурних параметрів синтезованих матеріалів; вивчення сорбційної здатності отриманих кремнеземів щодо іонів Cu(II), Pb(II), Cd(II) та Ni(II), зокрема впливу кислотності середовища на ефективність вилучення іонів та визначити оптимальні значення для досягнення максимальної сорбційної ємності.

Як вихідну речовину використовували аеросил фірми Merck із питомою площею поверхні 200 ± 25 м²/г. Процес приготування включав наступні етапи гідратації, гелеутворення з подальшою термічною обробкою — висушування і прожарювання.

Для створення реакційноздатних центрів на поверхні кремнезему проводили обробку водним розчином 3-амінопропілтриметоксисилану (АГМ) для отримання аміномодифікованого кремнезему (NH₂-SiO₂), з подальшою обробкою хлороацетатною кислотою карбоксилмодифікований кремнезем (COOH-SiO₂) та 3--меркаптопропілтриметоксисиланом для отримання тіомодифікованого кремнезему (SH-SiO₂).

Синтез аміномодифікованого кремнезему здійснювали у середовищі безводного толуолу при температурі 110°C протягом 24 годин. Для очищення промивали етанолом, висушували при 80°C.

Карбоксилмодифікований кремнезем синтезований за двостадійною методикою: попередня амінофункціоналізація поверхні з подальшою обробкою хлороацетатною кислотою для формування карбоксильних груп.

Тіолмодифікований кремнезем отриманий шляхом модифікації поверхні 3-меркаптопропілтриметоксисиланом за методикою, аналогічною до синтезу аміносиликагелю.

Спектроскопічні дослідження підтвердили успішність хімічної модифікації поверхні. Зокрема, поява смуги при 1720 см^{-1} у спектрі COOH-SiO_2 вказує на наявність карбонільних груп, а смуга при 2570 см^{-1} у SH-SiO_2 підтверджує прищеплення тиольних фрагментів. Такі результати повністю корелюють із відомими даними для функціоналізованих кремнеземів [1].

За даними елементного аналізу вміст нітрогену на аміномодифікованому сорбенті становив $2,8\text{ ммоль/г}$, що підтверджує високий ступінь функціоналізації; вміст груп $-\text{COOH}$ на поверхні після модифікування становив $3,2\text{ ммоль/г}$, що забезпечує високу сорбційну ємність матеріалу, а вміст груп сульфуру становив $1,9\text{ ммоль/г}$.

Аналіз текстурних параметрів показав, що після модифікації спостерігається закономірне зменшення питомої поверхні та об'єму пор порівняно з вихідним силікагелем. Це є типовим наслідком успішного прищеплення органічних груп до поверхні пор [2].

Дослідження сорбційної здатності щодо іонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) та Ni(II) методом атомно-абсорбційної спектроскопії дозволило встановити наступне: ефективність вилучення іонів критично залежить від кислотності середовища [3]. Встановлено оптимальні значення рН, за яких досягається максимальна сорбційна ємність для кожного типу функціональних груп. Тризарядні катіони Fe(III) та Al(III) демонструють стабільно високу сорбцію навіть у кислому середовищі, на відміну від двозарядних іонів. Проаналізовано ряди селективності, що для перехідних металів узгоджуються з рядом комплексоутворення Ірвінга-Вільямса.

Дослідження впливу рН на ефективність вилучення іонів Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) та Ni(II) виявило типову S-подібну залежність для всіх модифікованих сорбентів. Характерними є низька сорбційна активність при $\text{pH} < 3$, стрімке зростання показників у діапазоні рН $3,0\text{--}6,0$ та вихід на плато при $\text{pH} > 6,0$. Встановлено оптимальні діапазони кислотності для досягнення максимального вилучення ($>90\text{--}95\%$): для $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ — рН $6,0\text{--}7,0$; для COOH-SiO_2 — рН $6,5\text{--}7,5$; для SH-SiO_2 — рН $5,5\text{--}7,0$.

Аналіз рядів селективності показав переважну спорідненість сорбентів до іонів Cu(II) та Pb(II) , що узгоджується з принципами теорії жорстких і м'яких кислот та основ Пірсона. Розраховані за моделлю Ленгмюра максимальні сорбційні ємності варіюють у межах: Cu(II) — $134\text{--}148\text{ мг/г}$, Pb(II) — $127\text{--}153\text{ мг/г}$, Cd(II) — $104\text{--}133\text{ мг/г}$, Ni(II) — $92\text{--}117\text{ мг/г}$. Найвищі показники зафіксовано для тиолмодифікованого кремнезему, що зумовлено утворенням міцних ковалентних зв'язків між атомами сульфуру та катіонами металів.

Отже, хімічне модифікування аеросилогелю забезпечує створення ефективних і стабільних сорбентів. Отримані результати щодо рН-залежності та механізмів сорбції можуть бути використані для розробки селективних методів очищення стічних вод від токсичних металів.

Література:

1. Smith B. C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. Boca Raton: CRC Press, 1998. 216 p.
2. Vansant E. F., Van Der Voort P., Vrancken K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Amsterdam: Elsevier, 1995. 570 p.
3. Мельник І. В., Зуб Ю. Л. Функціоналізовані органокремнеземи: синтез, будова та застосування як адсорбентів. *Журнал фізичної хімії*. 2012. Т. 86. № 10. С. 1650–1661.