

СОРБЦІЯ БЕНЗЕНУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АЕРОСИЛОГЕЛЕМ З ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВИМИ ГРУПАМИ

Д. Ю. Ляшенко

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 17, Київ- 03164, Україна, e-пошта: isc412@ukr.net

Бензен та його похідні, які належать до високотоксичних органічних речовин, мають гідрофобні властивості та, напевно, будуть вилучатись з водних середовищ сорбентами, на поверхні яких присутні гідрофобні ліганди, наприклад, циклодекстринів. Їхні молекули мають унікальну структуру тора з широким і вузьким отворами, на яких розміщені вторинні та первинні гідроксильні групи, відповідно і характеризуються гідрофобною внутрішньою порожниною і гідрофільними властивостями поверхні тора. Завдяки гідрофобній порожнині ці молекули здатні формувати комплекси включення типу “хазяїн – гість” за допомогою неспецифічних взаємодій (ван-дер-ваальсових сил, водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій) з багатьма органічними молекулами, що мають відповідний тору розмір. Метою роботи є визначення сорбційної здатності вихідного та модифікованих амінопропільними та β-циклодекстриновими функціональними групами аеросилогелів щодо бензену з водних розчинів. Методом спектрофотометрії вивчено сорбцію малих концентрацій бензену із водних розчинів аеросилогелями з силанольними, прищепленими амінопропільними та поверхневими β-циклодекстринвмісними групами в залежності від тривалості контакту і рівноважної концентрації. Продemonстровано, що всі закріплені на поверхні аеросилогелю β-циклодекстринові групи беруть участь у сорбції бензену і, можливо, утворюють з молекулами бензену поверхневі комплекси типу “хазяїн – гість”. Одержані результати проаналізовано за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку. Встановлено кінетичні параметри сорбції бензену аеросилогелем з прищепленими β-циклодекстриновими групами. Показано, що сорбційні кінетичні процеси добре описуються рівнянням псевдопершого порядку. На підставі розрахунків параметрів рівноважної сорбції в рамках моделей Ленгмюра і Фрейндліха доведено, що експериментальні результати рівноважної сорбції бензену на β-циклодекстринвмісному аеросилогелі добре узгоджуються з рівнянням адсорбції Ленгмюра, що доводить визначальний внесок прищеплених β-циклодекстринових груп в сорбцію бензену. Продemonстровано, що введення β-циклодекстринових груп у поверхневий шар аеросилогелю значно збільшує його селективність та буде сприяти підвищенню спорідненості щодо бензену та його похідних.

Ключові слова: аеросилогель, β-циклодекстрин, бензен, сорбція, моделі Ленгмюра і Фрейндліха псевдо перший та псевдо другий порядок, спектрофотометрія.

ВСТУП

На даний час до органічних забруднювачів водного середовища належать сполуки, які дослідники виділяють в окрему групу високотоксичних речовин: бензен та його гомологи (толуен, етилбензен та ксилен). Сполуки цієї групи частіше потрапляють у повітря та водойми з викидами хімічних заводів та стічними водами різних підприємств фармацевтичної промисловості.

Найбільш поширеними для вилучення, концентрування та утилізації токсичних ароматичних сполук із води є сорбційні методи очистки. Серед сорбентів описані модифіковані вуглецеві з великою питомою поверхнею [1], вуглецеві нанотрубки [2], різні композитні матеріали які складаються з неорганічного каркаса та органічного модифікатора [3], мезопористі органокремнеземи [4–7] тощо. Кремнеземи мають достатньо високу швидкість встановлення сорбційної рівноваги та здатність не набухати, механічну міцність та не втрачають сорбційної здатності при тривалій експлуатації [7], а також не забруднюють воду продуктами своєї деструкції. Автори [7] роблять висновок, що попри велику кількість синтезованих сорбентів, все ще є необхідність створювати нові матеріали з поліпшеними сорбційними властивостями та підвищеною спорідненістю до ароматичних токсичних сполук, особливо до їхніх слідових кількостей.

Бензен та його похідні, які входять до групи високотоксичних органічних речовин, мають гідрофобні властивості та, напевно, будуть вилучатись з водних розчинів сорбентом, на поверхні якого присутні гідрофобні ліганди, наприклад, циклодекстринові [8]. Завдяки гідрофобній порожнині ці молекули здатні формувати комплекси включення типу «хазяїн – гість» за допомогою неспецифічних взаємодій (ван-дер-ваальсових сил, водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій) з багатьма органічними молекулами, що мають відповідний тору розмір.

Так, в літературі описано синтез водонерозчинних, зшитих за допомогою етилхлоргідрину та гексаметилендіізоціанату полімерних сорбентів з групами β -циклодекстрину. Вони були використані для вилучення слідових кількостей бензену [4, 9] та бензойної кислоти [10], але мали істотні недоліки, а саме, руйнувались при використанні в розчинах з $pH > 7$ та мали тривалий термін встановлення рівноваги [4].

Метою цієї роботи є визначення сорбційної здатності вихідного та модифікованих амінопропільними та β -циклодекстриновими функціональними групами аеросилогелів щодо бензену з водних розчинів.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі використовували аморфний високодисперсний кремнезем – аеросилогель (АСГ-1) на поверхні якого присутні лише силанольні функціональні групи, аеросилогель (АСГ-2) з хімічно прищепленими амінопропільними і залишковими силанольними групами та β -циклодекстринвмісний аеросилогель (АСГ-3), на поверхні якого присутні залишкові силанольні та амінопропільні функціональні групи (табл. 1). Кількісний склад та структуру поверхні аеросилогелів було встановлено за допомогою фізико-хімічних методів та докладно описано в [11].

Таблиця 1. Структура та кількісний склад функціональних груп поверхні аеросилогелів

Аеросилогель	Функціональні групи поверхні	Концентрація функціональних груп, ммоль/г
АСГ-1	$\equiv Si-OH$	0.40
АСГ-2	$\equiv Si-OH$	0.14
	$\equiv Si-O-Si(CH_2)_3NH_2$	0.16
АСГ-3	$\equiv Si-OH$	0.12
	$\equiv Si-O-Si(CH_2)_3NH_2$	0.16
	$\equiv Si-O-Si(CH_2)_3NH-\beta\text{-ЦД}$	0.035

У роботі використовували бензен (Benz, Угорщина, 99.9%). Визначення бензену у водних розчинах здійснювали з використанням спектрофотометрії в ультрафіолетовій області.

Методика вивчення кінетики сорбції бензену на поверхні аеросилогелю. До серії наважок АСГ-1, АСГ-2 та АСГ-3 по (~0.1 г) додавали 10 мл водного розчину бензену з концентрацією 0.4 ммоль/л. Одержані суспензії перемішували при 21°C протягом 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 та 240 хв. Фільтруванням відокремлювали тверду фазу, а одержані розчини були проаналізовані методом спектрофотометрії. УФ спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 220\text{--}300$ нм у кварцових кюветах з притертими корками ($l = 1.0$ см). Вихідну та рівноважні концентрації бензену в водних розчинах визначали шляхом побудови калібрувального графіка та за найінтенсивнішим піком з максимумом при довжині хвилі $\lambda = 256.7$ нм розраховували його вміст на поверхні аеросилогелей за формулою:

$$a_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m},$$

де a_t – величина сорбції бензену на момент часу t , ммоль/г; C_o и C_t – вміст бензену в розчині до та після контакту з сорбентом, мг/л; V – об'єм розчину, л; m – наважка сорбента, г.

Методика дослідження рівноважної сорбції бензену. Для одержання ізотерм сорбції Benz наважки сорбентів (~0.1 г) поміщали в мірні колби з притертими корками, додавали по 10 мл розчинів бензену в бідистильованій воді в інтервалі концентрацій 1.68–4.8 ммоль/л для АСГ-1 та АСГ-2 і для АСГ-3 – 0.04–0.4 ммоль/л. Суспензії перемішували при 21°C протягом 1 год, відокремлювали тверду фазу від рівноважних розчинів та визначали вміст бензену.

Вихідні (C_o) та рівноважні ($C_{\text{рівн.}}$) концентрації розраховували за формулою:

$$C = A + (B \cdot D^\lambda),$$

де C_o и $C_{\text{рівн.}}$ – концентрація бензену в розчині до та після контакту з наважкою сорбента, мг/л; A і B – коефіцієнти прямій, розраховані методом найменших квадратів з лінійної залежності калібрувального графіка $C_o = f(D^\lambda)$; D^λ – інтенсивність піка.

Величину сорбції бензену на поверхні аеросилогелей розраховували наступним чином:

$$A = \frac{(C_o - C_{\text{рівн.}})V}{m},$$

де A – величина сорбції бензену, ммоль/г; C_o и $C_{\text{рівн.}}$ – вміст бензену в розчині до та після контакту з наважкою сорбента, ммоль/л; V – об'єм розчину бензену, л; m – наважка сорбента, г.

Коефіцієнт розподілу Benz між твердою і рідкою фазами K_d (мл/г) визначали за формулою [12]:

$$K_d = \frac{a_{\text{eq}}}{C_{\text{eq}}},$$

де a_{eq} – рівноважна сорбція бензену на поверхні аеросилогелей, ммоль/г, C_{eq} – рівноважна концентрація бензену в розчині, ммоль/мл.

Оцінку відносної похибки визначення концентрації Benz в розчині розраховували згідно [13], а для ізотерм сорбції похибку оцінювали із застосуванням похідної $A = f(c)$ [14]. Крім того, одержані результати були проаналізовані за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку та моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха [15, 16]. Абсолютну похибку визначення констант Ленгмюра та Фрейндліха розраховували з літературних даних [17].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Раніше нами було вивчено взаємодію молекул бензену та β -циклодекстрину у водних розчинах та встановлено, що вони утворюють комплекс включення складу 1 : 1 завдяки неспецифічним міжмолекулярним взаємодіям між внутрішньою гідрофобною порожниною β -циклодекстрину та ароматичним кільцем молекули Benz [18]. Можна припустити, що одержаний аеросилогель з прищепленими поверхневими групами β -циклодекстрину також буде сорбувати молекули Benz з утворенням на поверхні комплексу типу “хазяїн – гість”. З цією метою вивчена сорбція бензену аеросилогелями АСГ-1, АСГ-2 та АСГ-3 з водних розчинів в залежності від тривалості контакту і рівноважної концентрації.

На рис. 1 наведено результати сорбції бензену в залежності від тривалості контакту на аеросилогелях, структура поверхневого шару яких представлена в табл. 1.

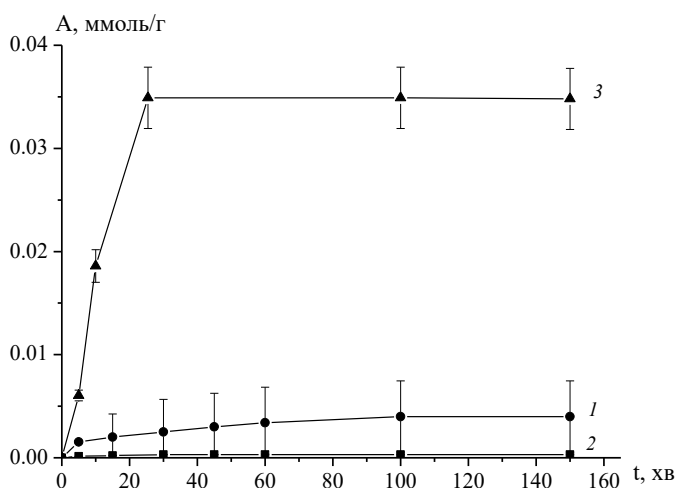


Рис. 1. Кінетичні криві сорбції бензену на АСГ-1 (1), АСГ-2 (2) та АСГ-3 (3)

З рис. 1 видно, що сорбційна рівновага на гідроксильованому АСГ-1 встановлюється за 100 хв, тоді як на АСГ-3 за 15 – 20 хв, що вігідно відрізняє сорбент від описаного полімерного матеріалу з β -циклодекстриновими групами на поверхні [4, 9]. Слід відмітити, що молекули Benz практично не взаємодіють з поверхнею АСГ-2. Їхня максимальна концентрація на поверхні аеросилогелю з прищепленими аміногрупами та залишковими силанольними становить лише $0.32 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г. Аеросилогель із силанольними групами має трохи більшу спорідненість до молекул бензену – $0.4 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.

Одержані результати було проаналізовано за допомогою кінетичних рівнянь для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку (табл. 2). Для аналізу експериментальних кінетичних кривих сорбції Benz були використані кінетичні рівняння Лагергрена для процесів псевдопершого та Хо-Маккея для псевдодругого порядку (рис. 2, табл. 2). Відомо, що сорбційні процеси для реакцій псевдопершого порядку добре описує модель Лагергрена, згідно якої адсорбат взаємодіє з активними центрами поверхні, що

мають однаковий хімічний склад та будову. Модель для реакцій псевдодругого порядку передбачає перебіг паралельних чи послідовних процесів з різними швидкостями, включаючи адсорбцію на активних центрах різного складу та будови.

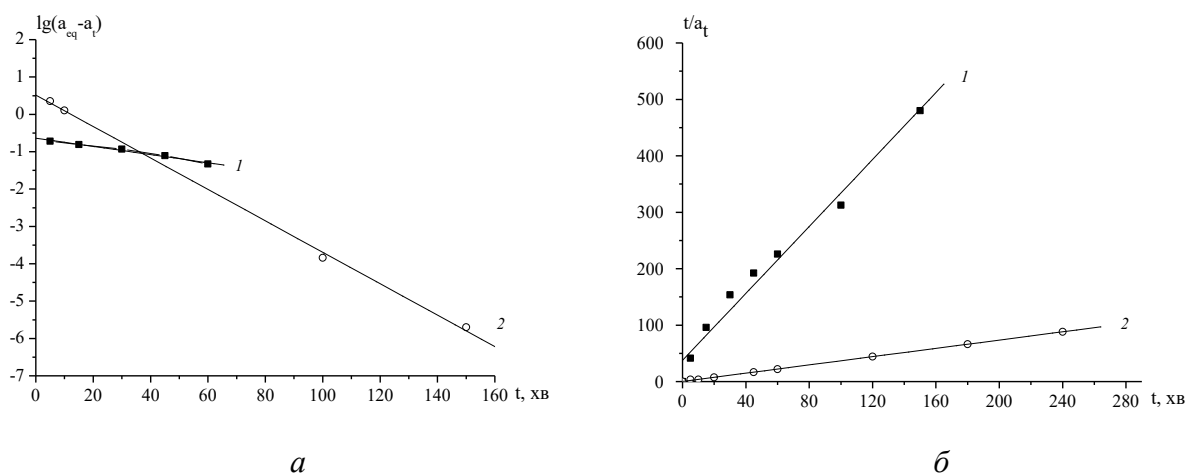


Рис. 2. Кінетичні криві сорбції бензену на аеросилогелях АСГ-1 (1) та АСГ-3 (2) у координатах рівнянь для процесу псевдопершого порядку (а) та псевдодругого порядку (б)

Таблиця 2. Кінетичні параметри сорбції бензену на аеросилогелях

Аеросилогель	Процес псевдопершого порядку $\lg(a_{eq} - a_t) = \lg a_{eq} - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$			Процес псевдодругого порядку $\frac{t}{a_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot a_{eq}^2)} + \frac{t}{a_{eq}}$		
	$k_1, 1/\text{хв}$	R^2	$a_{eq}, \text{мг/г}$	$k_2, \text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$	R^2	$a_{eq}, \text{мг/г}$
АСГ-1	0.025 ± 0.003	0.993	0.29	0.234 ± 0.006	0.989	0.34
АСГ-3	0.076 ± 0.009	0.999	2.88	0.405 ± 0.013	0.993	2.86

де a_t і a_{eq} – концентрація бензену в момент часу t та при рівновазі відповідно, мг/г; k_1 – константа швидкості процесу псевдопершого порядку, $1/\text{хв}$, k_2 – константа швидкості процесу псевдодругого порядку, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$.

З даних табл. 2 видно, що взаємодія молекул бензену з аеросилогелями АСГ-1 та АСГ-3 добре описується кінетичним рівнянням для процесу псевдопершого порядку: для цієї моделі коефіцієнти кореляції вище, а величина максимальної сорбції бензену на АСГ-3 практично співпадає з вмістом прищеплених поверхневих груп β -циклодекстрину.

Для з'ясування можливості бензену сорбуватись й на інших центрах, які містить модифікований аеросилогель АСГ-3, була вивчена рівноважна сорбція бензену на вихідному аеросилогелі, який мав лише силанольні групи та на аеросилогелі з аміно- та залишковими силанольними групами. Ізотерми сорбції бензену на поверхні аеросилогелей представлено на рис. 3.

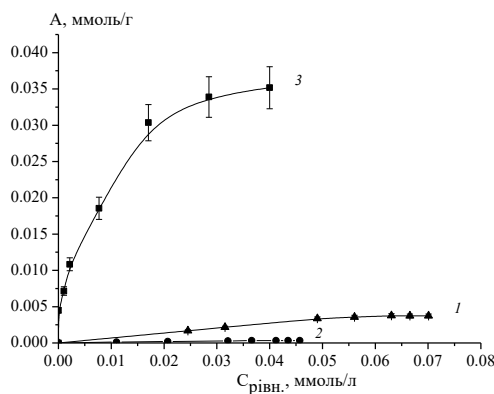


Рис. 3. Ізотерми сорбції бензену на АСГ-1 (1), АСГ-2 (2) та АСГ-3 (3)

На рис. 3 наведено залежності сорбції Benz від рівноважної концентрації в розчині. Видно, що АСГ-2 практично не сорбує молекули бензену, на відміну від гідроксильованого аеросилогелю АСГ-1. Це свідчить про дуже низьку спорідненість його поверхні до бензену. Оскільки сорбція Benz відбувається з водних розчинів, то поверхня немодифікованого аеросилогелю повністю гідратована і ефект гідратації перевищує гідрофобний, тому і сорбція бензену незначна. Це, можливо, стосується і амінопропілаеросилогелю, який має залишкові силанольні групи (рис. 3, кр. 2). За отриманими результатами розраховано коефіцієнти розподілу для АСГ-1 та АСГ-3. Коефіцієнт розподілу Benz для АСГ-1 становить $K_d = 53$ мл/г, тоді як для β -циклодекстринвмісного – $K_d = 879$ мл/г. Це свідчить про значну вибірковість синтезованого аеросилогелю з хімічно закріпленими β -циклодекстриновими групами на відміну від аеросилогелю, який містить на поверхні лише силанольні функціональні групи. Отже, за сорбційною здатністю аеросилогелів до Benz їх можна розмістити в наступний ряд: АСГ-3 > АСГ-1 > АСГ-2.

Експериментальна ізотерма сорбції бензену на АСГ-1 та АСГ-3 була проаналізована за допомогою математичних моделей Ленгмюра і Фрейндліха (рис. 4, табл. 3). Відомо [15, 16], що згідно моделі Ленгмюра сорбція відбувається на енергетично рівноцінних центрах поверхні з утворенням моношару в результаті заповнення всіх центрів молекулами сорбату, а модель Фрейндліха описує процес сорбції на гетерогенній поверхні з енергетично нерівноцінними сорбційними центрами.

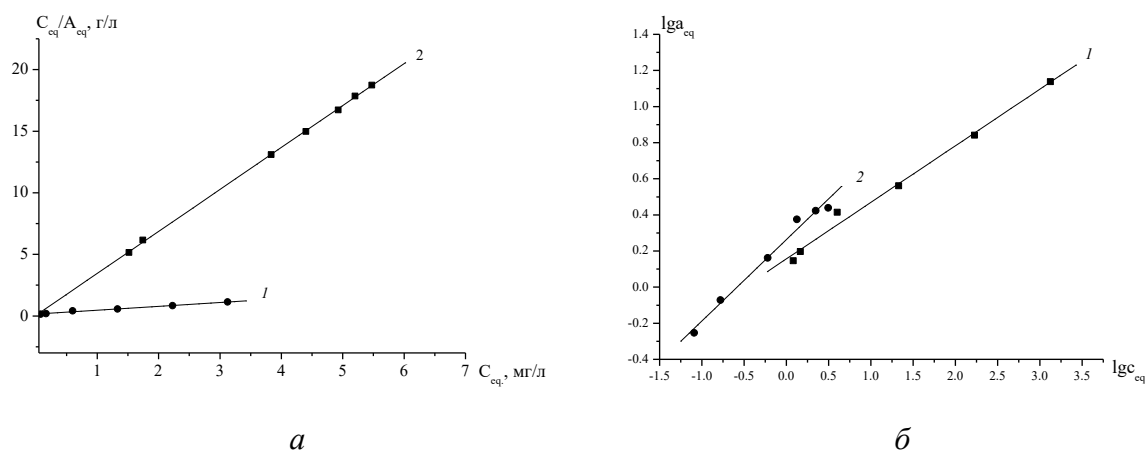


Рис. 4. Ізотерми сорбції бензену на АСГ-1 (1) та АСГ-3 (2) в координатах рівнянь Ленгмюра (а) і Фрейндліха (б)

Таблиця 3. Параметри сорбції бензену на аеросилогелях в координатах рівнянь ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха

Аеросилогель	Ізотерма Ленгмюра*			Ізотерма Фрейндліха**		
	$C_{eq}/a_{eq} = 1/(K_L \cdot a_m) + (1/a_m) \cdot C_{eq}$			$\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{eq}$		
	a_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
АСГ-1	0.293	71.78 ± 3.85	0.999	1.43 ± 0.043	0.31	0.995
АСГ-3	3.191	2.01 ± 0.07	0.997	1.83 ± 0.071	0.45	0.992

a_{eq} – рівноважна сорбція бензену, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, яка характеризує енергію сорбції, л/мг; C_{eq} – рівноважна концентрація бензену, мг/л; a_m – ємність сорбованого моношару, мг/г.

** a_{eq} – рівноважна сорбція, мг/г; K_F – константа Фрейндліха, сорбційна ємність, мг/г; $1/n$ – константа Фрейндліха, яка характеризує інтенсивність сорбції; C_{eq} – рівноважна концентрація бензену в розчині, мг/л.

Ізотерми сорбції бензену на АСГ-1 та АСГ-3 добре описуються ізотермою Ленгмюра ($R^2 = 0.999$ та 0.997 відповідно) для адсорбції на однорідних поверхнях

(табл. 3). Величини ємності моношару (a_m), розраховані за моделлю Ленгмюра, знаходяться у хорошій відповідності експериментальній сорбційній ємності, на відміну від аналогічного параметра (K_F) для поверхні з неоднорідними центрами. У разі сорбції бензену на гідроксильованому аеросилогелі ємність Benz становить лише 0.004 ммоль/г, що складає 0.8% від моношару (0.45 ммоль/г), тоді як на АСГ-3 сорбція бензену на порядок вища та становить приблизно 70% від моношару (0.038 ммоль/г). Отже, аналіз одержаних результатів рівноважної сорбції у рамках моделей адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 3) вказує на те, що поверхня АСГ-3 містить тільки один тип сорбційно-активних по відношенню до бензену центрів – молекул β -циклодекстрину. Це доводить визначальний внесок прищеплених до аеросилогелю груп β -циклодекстрину в сорбцію Benz. Тому логічно припустити, що взаємодія молекул бензену, як в розчині, так і на поверхні АСГ-3 відбувається за рахунок утворення поверхневих комплексів включення типу “хазяїн – гість” на закріплених β -циклодекстринових центрах за схемою:

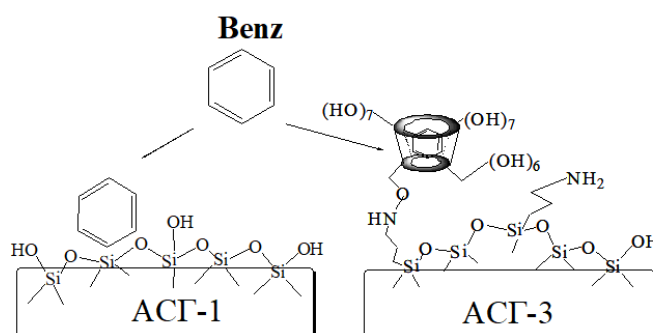


Рис. 5. Схема утворення комплексів між бензеном та аеросилогелями

Отже, функціональні матеріали на основі аеросилогелю з хімічно закріпленими на поверхні групами β -циклодекстрину можуть бути прийнятними для ефективного виявлення та вилучення малих кількостей бензену та інших високотоксичних ароматичних органічних речовин з води та водних розчинів.

ВИСНОВКИ

Методом спектрофотометрії вивчено сорбцію малих концентрацій бензену із водних розчинів аеросилогелями з силанольними, прищепленими амінопропільними та поверхневими β -циклодекстринвмісними групами в залежності від тривалості контакту і рівноважної концентрації. Продemonстровано, що тільки закріплені на поверхні аеросилогелю β -циклодекстринові групи беруть участь у сорбції бензену і, можливо, утворюють з молекулами бензену поверхневі комплекси типу “хазяїн – гість”.

Одержані результати проаналізовано за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку. Встановлено кінетичні параметри сорбції бензену аеросилогелем з прищепленими β -циклодекстриновими групами. Показано, що сорбційні кінетичні процеси добре описуються рівнянням псевдопершого порядку.

На підставі розрахунків параметрів рівноважної сорбції в рамках моделей Ленгмюра і Фрейндліха доведено, що експериментальні результати рівноважної сорбції бензену на β -циклодекстринвмісному аеросилогелі добре узгоджуються з рівнянням адсорбції Ленгмюра, що доводить визначальний внесок прищеплених β -циклодекстринових груп в сорбцію бензену.

Продemonстровано, що введення β -циклодекстринових груп у поверхневий шар аеросилогелю значно збільшує його селективність ($K_d = 10^3$ мл/г) та буде сприяти підвищенню спорідненості щодо бензену та його похідних.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Johan A., van Leeuwen, Gerritse J., Hartog N., Ertl S., Parsons J. R., Hassanizadeh S. M.* Anaerobic degradation of benzene and other aromatic hydrocarbons in a tar-derived plume: Nitrate versus iron reducing conditions // *J. Contam. Hydrol.* – 2022. – V. 248. – P. 104006–104016.
2. *Abussaud B.A.* Synthesis, characterization and application of carbon nanotubes decorated with zinc oxide nanoparticles for removal of benzene, toluene and *p*-xylene from aqueous solution // *Sustainability* – 2021. – V. 13. – P.11716–11722.
3. *Zhu J., Song Y., Wang L., Zhang Z., Gao J., Tsang D. C. W., SikOk Y., Hou D.* Green remediation of benzene contaminated groundwater using persulfate activated by biochar composite loaded with iron sulfide minerals // *Chem. Engin. J.* – 2022. – V. 429. – P. 132292–132104.
4. *Coasne B., Alba-Simionesco C., Audonnet F. Dossen G., Gubbins K.E.* Adsorption and structure of benzene on silica surfaces and in nanopores // *Langmuir.* – 2009 – V. 25, N. 18. – P. 10648–10659.
5. *da Costa J. S., Bertizzolo E. G., Bianchini D., André R. Fajardo.* Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution using a composite hydrogel of alginate-grafted with mesoporous silica // *J. Hazard. Mat.* – 2021. – V. 418. – P. 126405–126418.
6. *Lin R., Liang Z., Yang C., Shi W., Cui F., Zhao Z.* Selective and enhanced adsorption of the monosubstituted benzenes on the Fe-modified MCM-41: Contribution of the substituent groups // *Chemosphere.* – 2019. – V. 237. – P. 124546–124554.
7. *Moura C. P., Vidal C. B., Barros A. L., Costa L.S., Vasconcellos L.C.G., Dias F.S., Nascimento R.F.* Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 363, N 2. – P. 626–634.
8. *Szejtli J.* Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. – 1743–1750.
9. *Nojavan S., Yazdanpanah M.* Micro-solid phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from aqueous solutions using water-insoluble β -cyclodextrin polymer as sorbent // *J. Chromatogr. A.* – 2017. – V. 1525. – P. – 51–59.
10. *Ляшенко Д.Ю.* β -Циклодекстринсодержащий полимерный материал: синтез и свойства // Сб. “Поверхность”. – 2014. – Вып. 6(21). – С. 56–67.
11. *Белякова Л.О., Ляшенко Д.Ю.* Синтез та сорбційні властивості β -циклодекстринвмісного аеросилогелю // *Нім. Fiz. Tehnol. Poverhni.* – 2023. – 14, N 1. – P. 19–33.
12. *Marhol M.* Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry. – Prague. Academia, 1982. – 586 p.
13. *Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа // Учеб. пособие для вузов. – Ленинград: Химия. – 1984. – С. 27–30, 116–120.
14. *Князев Б.А., Черкасский В.С.* Начала обработки экспериментальных данных. Электронный учебник и программа обработки данных для начинающих: Учебное пособие // Новосиб. ун-т. Новосибирск. – 1996. – 93 с.
15. *Langmuir I.* The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40. – P. 1361–1403.
16. *Freundlich H., Heller W.J.* The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V 61. – P. 2228–2230.
17. *Булатов, М.И., Калинин, И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Ленинград: Химия. – 1986. – 432 с.

18. Трофимчук І.М., Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.О. Спектрофотометричне вивчення взаємодії β -циклодекстрину та бензену у водних розчинах // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – № 15. – С. 87–92.

REFERENCES

1. Johan A., van Leeuwen, Gerritse J., Hartog N., Ertl S., Parsons J. R., Hassanizadeh S. M. Anaerobic degradation of benzene and other aromatic hydrocarbons in a tar-derived plume: Nitrate versus iron reducing conditions // *J. Contam. Hydrol.* 2022. **248**: 104006.
2. Abussaud B.A. Synthesis, characterization and application of carbon nanotubes decorated with zinc oxide nanoparticles for removal of benzene, toluene and *p*-xylene from aqueous solution // *Sustainability*. 2021. **13**: 11716.
3. Zhu J., Song Y., Wang L., Zhang Z., Gao J., Tsang D. C. W., SikOk Y., Hou D. Green remediation of benzene contaminated groundwater using persulfate activated by biochar composite loaded with iron sulfide minerals // *Chem. Engin. J.* 2022. **429**: 132292
4. Coasne B., Alba-Simionesco C., Audonnet F. Dossen G., Gubbins K.E. Adsorption and structure of benzene on silica surfaces and in nanopores // *Langmuir*. 2009. **25**(18): 10648.
5. da Costa J. S., Bertizzolo E. G., Bianchini D., André R. Fajardo. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution using a composite hydrogel of alginate-grafted with mesoporous silica. // *J. Hazard. Mat.* 2021. **418**: 126405.
6. Lin R., Liang Z., Yang C., Shi W., Cui F., Zhao Z. Selective and enhanced adsorption of the monosubstituted benzenes on the Fe-modified MCM-41: Contribution of the substituent groups // *Chemosphere*. 2019. **237**: 124546.
7. Moura C. P., Vidal C. B., Barros A. L., Costa L.S., Vasconcellos L.C.G., Dias F.S., Nascimento R.F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **363**(2): 626.
8. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
9. Nojavan S., Yazdanpanah M. Micro-solid phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from aqueous solutions using water-insoluble β -cyclodextrin polymer as sorbent // *J. Chromatogr. A*. 2017. **1525**: 51.
10. Lyashenko D.Yu. β -Cyclodextrin-containing polymer material: synthesis and properties. *Surface*. 2014. **6**(21): 56.
11. Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu. Synthesis and sorption properties of β -cyclodextrin-containing aerosilogel. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2023. **14**(1): 19.
12. Marhol M. *Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry* (Prague. Academia, 1982).
13. Charykov A.K. *Mathematical processing of chemical analysis results* (Textbook for universities, Leningrad: Chemistry, 1984).
14. Knyazev B.A., Cherkassky V.S. *Principles of experimental data processing. Electronic textbook and data processing program for beginners* (Novosibirsk University, Novosibirsk, 1996).
15. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**: 1361.
16. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. **61**: 2228.
17. Bulatov, M.I., Kalinkin, I.P. *Practical guide to photometric methods of analysis* (Leningrad: Chemistry, 1986).

18. Trofymchuk I.M., Lyashenko D.Yu., Belyakova L.A. Spectrophotometric study of interaction of β -cyclodextrin and benzene in aqueous solutions *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2009. (15): 87 [in Ukrainian].

UDC 544.723

DOI: 10.15407/Surface.2024.16.120

SORPTION OF BENZENE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY AEROSILOGEL WITH CHEMICALLY FIXED β -CYCLODEXTRIN GROUPS

D.Yu. Lyashenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 Oleh Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: isc412@ukr.net*

Benzene and its derivatives, which belong to highly toxic organic substances, have hydrophobic properties and will probably be removed from water environments by sorbents on the surface of which there are hydrophobic ligands, for example, cyclodextrins. Their molecules have a unique torus structure with wide and narrow holes, on which secondary and primary hydroxyl groups are located, respectively, and are characterized by a hydrophobic inner cavity and hydrophilic properties of the torus surface. Due to the hydrophobic cavity, these molecules are able to form inclusion complexes of the "host-guest" type with the help of non-specific interactions (van der Waals forces, hydrogen bonds and hydrophobic interactions) with many organic molecules of the size corresponding to thorium. The purpose of the work is to determine the sorption capacity of the original and modified with aminopropyl and β -cyclodextrin functional groups aerosilogels with respect to benzene from aqueous solutions. The sorption of small concentrations of benzene from aqueous solutions by aerosilogels with silanol, grafted aminopropyl and surface β -cyclodextrin-containing groups was studied by spectrophotometry, depending on the duration of contact and the equilibrium concentration. It has been demonstrated that all β -cyclodextrin groups attached to the surface of the aerosilogel participate in benzene sorption and possibly form surface complexes of the "host-guest" type with benzene molecules. The obtained results were analyzed using kinetic models for pseudo-first and pseudo-second order processes. High kinetic parameters of benzene sorption by aerosilogel grafted with β -cyclodextrin groups were established. It is shown that sorption kinetic processes are well described by a pseudo-first-order equation. Based on the calculations of equilibrium sorption parameters within the framework of the Langmuir and Freundlich models, it was proved that the experimental results of the equilibrium sorption of benzene on β -cyclodextrin-containing aerosilogel are in good agreement with the Langmuir adsorption equation, which proves the decisive contribution of grafted β -cyclodextrin groups to benzene sorption. It has been demonstrated that the introduction of β -cyclodextrin groups into the surface layer of aerosilogel significantly increases its selectivity and will contribute to an increase in affinity for benzene and its derivatives.

Keywords: aerosilogel, β -cyclodextrin, benzene, sorption, models for pseudo-first and pseudo-second order processes, Langmuir and Freundlich models, spectrophotometry.