

Л.О. Бєлякова, Д.Ю. Ляшенко

## СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНОГО АЕРОСИЛОГЕЛЮ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: mila.belyakova@gmail.com

Ароматичні органічні кислоти належать до поширених забруднювачів навколишнього середовища, які потрапляють у воду зі стічними водами підприємств хімічної та фармацевтичної промисловості, змивами із сільськогосподарських угідь. Через високу токсичність ароматичних речовин, важливим завданням очищення води є вилучення їхніх слідових кількостей. Ця проблема може бути вирішена за допомогою хімічно модифікованих неорганічних матеріалів, наприклад, кремнеземів, що мають високу механічну, хімічну, гідролітичну та радіаційну стійкість. Завдяки цьому вони не втрачають сорбційну здатність при тривалій експлуатації та не забруднюють воду продуктами деструкції сорбентів.

Мета роботи – синтез сорбційно-активного матеріалу для поглинання токсичних ароматичних кислот шляхом хімічної іммобілізації функціональних груп  $\beta$ -циклодекстрину на високодисперсному аморфному різновиді кремнезему – аеросилогелі.

Синтезовано  $\beta$ -циклодекстринвісний аеросилогель шляхом двостадійного рідкофазного хімічного модифікування поверхні гідроксильованого кремнезему. За допомогою методів ІЧ спектроскопії, спектрофотометрії, термогравіметрії, рН метрії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, хімічного та елементного аналізу поверхні встановлено будову та кількісний хімічний склад поверхні, визначено параметри пористої структури вихідного та хімічно модифікованих аеросилогелів.

Вивчено сорбцію на аеросилогелях бензойної, саліцилової та  $\beta$ -резорцилової кислот з водних буферних розчинів з рН = 1. Доведено незначний внесок силанольних та амінопропільних груп та повну участь хімічно закріпленого  $\beta$ -циклодекстрину в сорбції ароматичних кислот. Одержані результати проаналізовано за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку, а також моделей Ленгмюра та Фрейндліха для рівноважної адсорбції на однорідній та гетерогенній поверхні. Встановлено, що сорбційні кінетичні процеси добре описуються рівнянням псевдопершого порядку (за наявності на поверхні одного типу функціональних груп) та рівнянням псевдодругого порядку для бі- та трифункціональних аеросилогелів. Експериментальні результати щодо рівноважної сорбції ароматичних кислот на  $\beta$ -циклодекстринвісному аеросилогелі добре узгоджуються з рівнянням адсорбції Ленгмюра, що доводить визначальний внесок прищеплених олігосахаридних груп у сорбцію органічних кислот.

Запропонований хімічний підхід підвищення сорбційної активності аеросилогелю може використовуватися для одержання специфічних хроматографічних носіїв, а також для ефективного вилучення малих кількостей високотоксичних органічних речовин з води та водних розчинів.

**Ключові слова:** аеросилогель, хімічне модифікування поверхні,  $\beta$ -циклодекстрин, сорбція, ароматичні кислоти, ІЧ спектроскопія, рН метрія, дериватографія, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, спектрофотометрія

### ВСТУП

Ароматичні органічні речовини належать до найпоширеніших забруднювачів довкілля. Присутність вже невеликих кількостей похідних бензену в питній воді викликає у людини серйозні отруєння та хронічні захворювання, а у водоймах призводить до загибелі риб. Сорбційні методи очищення води від ароматичних сполук, незважаючи на їхню високу ефективність, далеко не завжди приводять до бажаного результату через високу токсичність органічних речовин, а

також здатність багатьох з них перетворюватися, наприклад, під дією тепла та сонячного світла, на інші, ще найбільш шкідливі сполуки.

На сьогодні велика увага дослідників приділяється синтезу нових сорбційно-активних матеріалів для вилучення з води ароматичних органічних речовин, зокрема високотоксичних ароматичних кислот [1–25], які потрапляють у воду зі стічними водами хімічних заводів, підприємств фармацевтичної промисловості, змивами із

сільськогосподарських угідь. Через високу токсичність ароматичних речовин, основним завданням глибокого очищення є вилучення з води їхніх домішкових (слідових) кількостей. Ця проблема може бути вирішена за допомогою спрямованої хімічної функціоналізації неорганічних матеріалів, що мають високу механічну, гідролітичну, хімічну та радіаційну стійкість, завдяки чому вони не втрачають сорбційної здатності при тривалій експлуатації і не забруднюють воду продуктами деструкції сорбентів.

Метою цієї роботи є синтез кремнезему з хімічно закріпленими функціональними групами  $\beta$ -циклодекстрину та вивчення його сорбційної здатності по відношенню до токсичних ароматичних кислот.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** Аморфний високодисперсний кремнезем – аеросилогель використовували як вихідний носій для одержання хімічно модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином матеріалу.  $\beta$ -Циклодекстрин (Acstōs Organics, 99 %), 3-амінопропілтриетоксисилан та 4-толуолсульфоніл хлорид (Merck, 99 %) застосовували без додаткового очищення. Толуол, піридин та ацетон (Реахім, аналітично чисті) переганяли та сушили протягом 1 доби над молекулярними ситами 4А. Бензойну (HBenZ), саліцилову (HSal) і  $\beta$ -резорцилову (HRez) кислоти фірми «Merck» застосовували без додаткового очищення.

**Синтез аеросилогеля, хімічно модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином.** Для одержання  $\beta$ -циклодекстринвмісного кремнезему використовували двостадійне хімічне модифікування поверхні аеросилогелю (ASG-1). Вихідний аеросилогель сушили при 200 °С протягом 6 год, потім поміщали в тригорлий реактор з мішалкою і холодильником та суспендували його в невеликій кількості толуолу при кімнатній температурі протягом 30 хв. Після цього повільно додавали необхідну кількість розчину 3-амінопропілтриетоксисилану в толуолі. Реакційну суміш перемішували при 110 °С 6 год та залишали на ніч при кімнатній температурі. Тверду фазу відокремлювали від розчину фільтруванням, промивали толуолом (до відсутності фіолетового забарвлення при додаванні

нінгідрину), потім ацетоном, дистильованою водою (для гідролізу ефірних груп) і знову ацетоном. Одержаний модифікований аеросилогель (ASG-2) сушили на повітрі при 150 °С 6 год та поміщали у скляний реактор, суспендували в сухому піридині при кімнатній температурі та постійному перемішуванні і додавали моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрин. Реактор витримували при 60 °С 4 доби, після чого одержаний продукт (ASG-3) відокремлювали фільтруванням, тричі промивали піридином і ацетоном, сушили на повітрі.

**Методи дослідження.** Інфрачервоні спектри реєстрували в інтервалі 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  на приладі Thermo Nicolet NEXUS FT-IR. Для цього попередньо аеросилогелі пресували у вигляді пластинок (~30 мг) під тиском  $10^8$  Па і вакуумували при 200 °С 2 год.

Концентрацію силанольних груп у вивчених аеросилогелях визначали в інтервалі рН = 2–10. Параметри пористої структури вихідного та модифікованих аеросилогелів розраховували з ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Sorptometer KELVIN 1042). Кремнеземи попередньо вакуумували при 200 °С протягом 20 год. Питому поверхню обчислювали з величин низькотемпературної адсорбції азоту при  $p/p_o = 0.30$ – $0.35$  за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера. Сумарний об'єм пор визначали за адсорбцією азоту при  $p/p_o = 0.9$ . Розподіл пор за розмірами розраховували за десорбційною гілкою ізотерми при  $p/p_o = 0.4$ – $0.9$  за методом Баррета-Джойнера-Халенди (BJH), середній діаметр пор відповідає максимуму на кривих розподілу пор за розмірами.

Концентрацію силанольних груп у вивчених аеросилогелях визначали в інтервалі рН = 2–10 (Ionometer I-120.1) методом титрування окремих наважок при постійній іонній силі розчину та з урахуванням розчинення кремнезему в лужному середовищі [26].

Кількість функціональних груп на поверхні органоаеросилогелів визначали рН титруванням, елементним (Elemental Analyzer EA 1110), хімічним та термічним аналізом. Повний термічний аналіз аеросилогелів виконували на приладі Derivatograph Q-1500 D. Наважки зразків 200 мг, інтервал нагрівання

20–1000 °С, швидкість нагрівання 10 град/хв і 5 град/хв. Чутливість реєстрації кривих ТГ, ДТГ та ДТА 500, 500 та 100 мкВ відповідно.

Для визначення вмісту ароматичних кислот у вихідних і рівноважних розчинах використовували стандартні спектрофотометричні методики. УФ спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 в інтервалі довжин хвиль 220–350 нм в кварцових кюветах ( $l = 0.1$  см).

Кінетику та рівноважну сорбцію ароматичних кислот на аеросилогелях вивчали методом окремих наважок (по 0.1 г) з водних буферних розчинів з рН = 1 (по 10 мл) при 22 °С. Одержані результати обробляли за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку та моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха.

#### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

**Хімія поверхні та пориста структура аеросилогелів.** В ІЧ спектрі ASG-2 (рис. 1, спектр 2) в результаті взаємодії з 3-амінопропілтриетоксисиланом зменшується

інтенсивність смуги поглинання зв'язку SiO–H силанольних груп  $3750\text{ см}^{-1}$ , а також з'являються характеристичні смуги поглинання при  $3375$ ,  $3310$  і  $1570\text{ см}^{-1}$ , що належать валентним і деформаційним коливанням зв'язку N–H в прищеплених аміногрупах, і смуги поглинання при  $2955$ ,  $2880$  і  $1455$ ,  $1415\text{ см}^{-1}$ , що відносяться до валентних і деформаційних коливань зв'язків C–H у вуглеводневих ланцюжках [27, 28]. Це може свідчити про хімічну взаємодію силанольних груп поверхні ASG-1 з 3-амінопропілтриетоксисиланом. Після взаємодії ASG-2 з моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрином в ІЧ спектрі ASG-3 (рис. 1, спектр 3) реєструються смуги поглинання валентних коливань зв'язків O–H вторинних спиртових груп з максимумом при  $3290\text{ см}^{-1}$ , смуги зв'язків C–H  $\beta$ -циклодекстрину  $2950$  і  $2880\text{ см}^{-1}$ , смуги деформаційних коливань зв'язків N–H  $1590$  та  $1540\text{ см}^{-1}$  первинних і вторинних аміногруп відповідно, а також смуга деформаційних коливань зв'язків C–H  $1460\text{ см}^{-1}$  метиленових груп [29, 30].

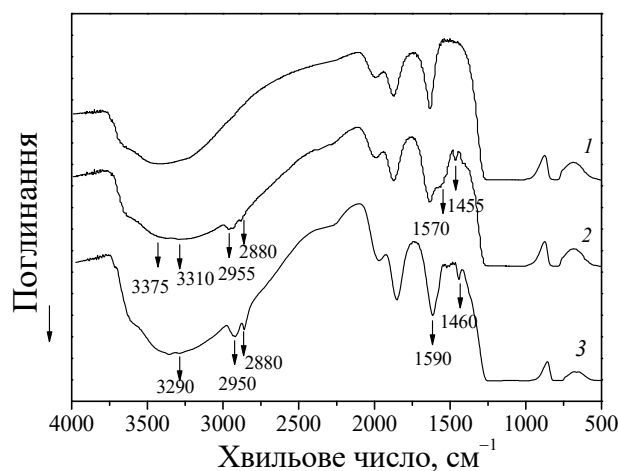


Рис. 1. ІЧ спектри аеросилогелів ASG-1, ASG-2 і ASG-3 (криві 1–3 відповідно)

В результаті взаємодії ASG-1 з 3-амінопропілтриетоксисиланом і ASG-2 з моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрином у реакційному середовищі фіксується присутність відповідно етилового спирту та *n*-толуолсульфокислоти. Це вказує на перебіг хімічних реакцій електрофільного заміщення між силанольними групами поверхні аеросилогелю та етоксигрупами силану на

першій стадії модифікування та прищепленими амінопропільними групами та *n*-толуолсульфонільними групами функціонального  $\beta$ -циклодекстрину на другій стадії. Наявність смуги поглинання валентних коливань зв'язку SiO–H силанольних груп в ІЧ спектрах ASG-2 і ASG-3, а також смуги деформаційних коливань зв'язку N–H первинних аміногруп в ASG-3 може свідчити

про неповну участь цих функціональних груп у процесах модифікування поверхні аеросилогелів (рис. 1, 2). Цей висновок підтверджується даними кількісного хімічного аналізу вивчених аеросилогелів (Таблиця 1). Аеросилогель ASG-2 містить, крім амінопропільних груп, достатню кількість силанольних, які в м'яких умовах проведення реакції хімічного модифікування

не вступили в реакцію з 3-амінопропілтриетоксисиланом, а на поверхні ASG-3 присутні і силанольні, і амінопропільні, і  $\beta$ -циклодекстринні групи, причому останніх 80 % від максимально можливої кількості  $\beta$ -циклодекстрину для утворення моношару хімічно закріплених олігосахаридних груп [31].

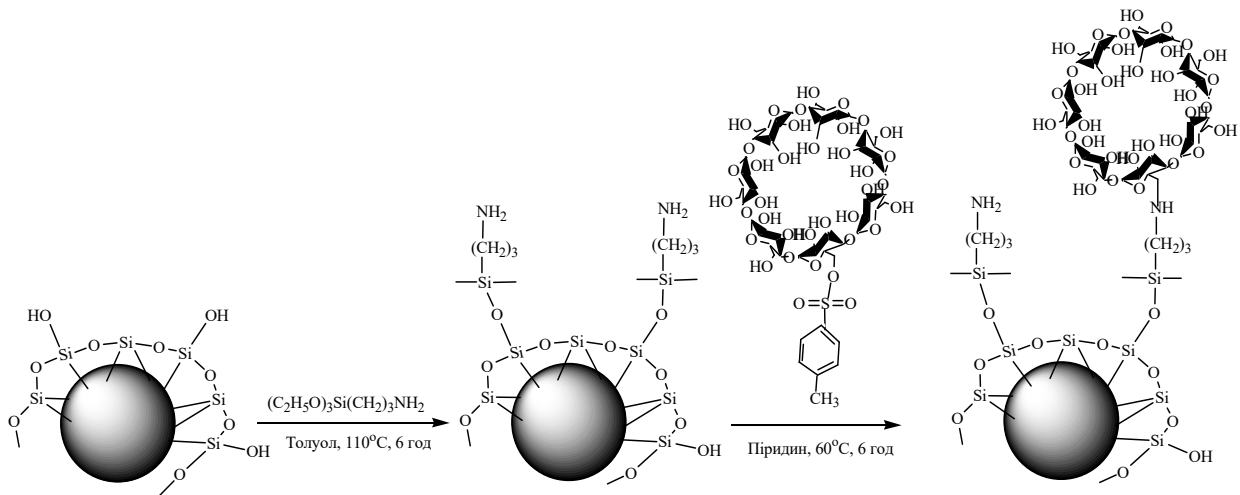


Рис. 2. Схема двостадійного хімічного модифікування поверхні аеросилогелю

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики вивчених аеросилогелей

Аеросилогель	Функціональні групи поверхні	Концентрація функціональних груп*, ммоль/г	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{ср}}$ , нм	Вміст функціональних груп після контакту з 5 М HNO <sub>3</sub> 24 год, ммоль/г	Поріг термостійкості, °С
ASG-1	силанольні	0.40 <sup>1</sup>	130	0.90	46	0.40	750
ASG-2	силанольні	0.12 <sup>1</sup>	115	0.75	29	0.12	500
	амінопропільні	0.28 <sup>1,2,3</sup>					
ASG-3	силанольні	0.12 <sup>1</sup>	100	0.60	27	0.12	320
	амінопропільні	0.24 <sup>1,2,3</sup>					
	$\beta$ -циклодекстринні	0.04 <sup>2,3,4</sup>					

\*<sup>1</sup> рН метрія; <sup>2</sup> елементний аналіз; <sup>3</sup> термогравіметрія; <sup>4</sup> кількісний хімічний аналіз

Вихідний аеросилогель має неоднорідно-пористу мезоструктуру. Взаємодія з 3-амінопропілтриетоксисиланом і моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрином призводить до незначного зменшення його питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$ , сумарного об'єму пор  $V_{\Sigma}$ , та їхнього середнього діаметра  $d_{\text{ср}}$  (Таблиця 1, рис. 3), що є наслідком хімічного закріплення кремнійорганічних та органічних функціональних груп на поверхні стінок пор

аеросилогелів. Вивчені аеросилогелі хімічно та гідролітично досить стійкі. Після контакту протягом 1 доби з концентрованою нітратною кислотою вміст функціональних груп на їхній поверхні не зменшується (Таблиця 1). Конденсація силанольних груп ASG-1 починається при 750 °С, а термодеструкція функціональних груп ASG-2 і ASG-3 при 500 і 320 °С відповідно.

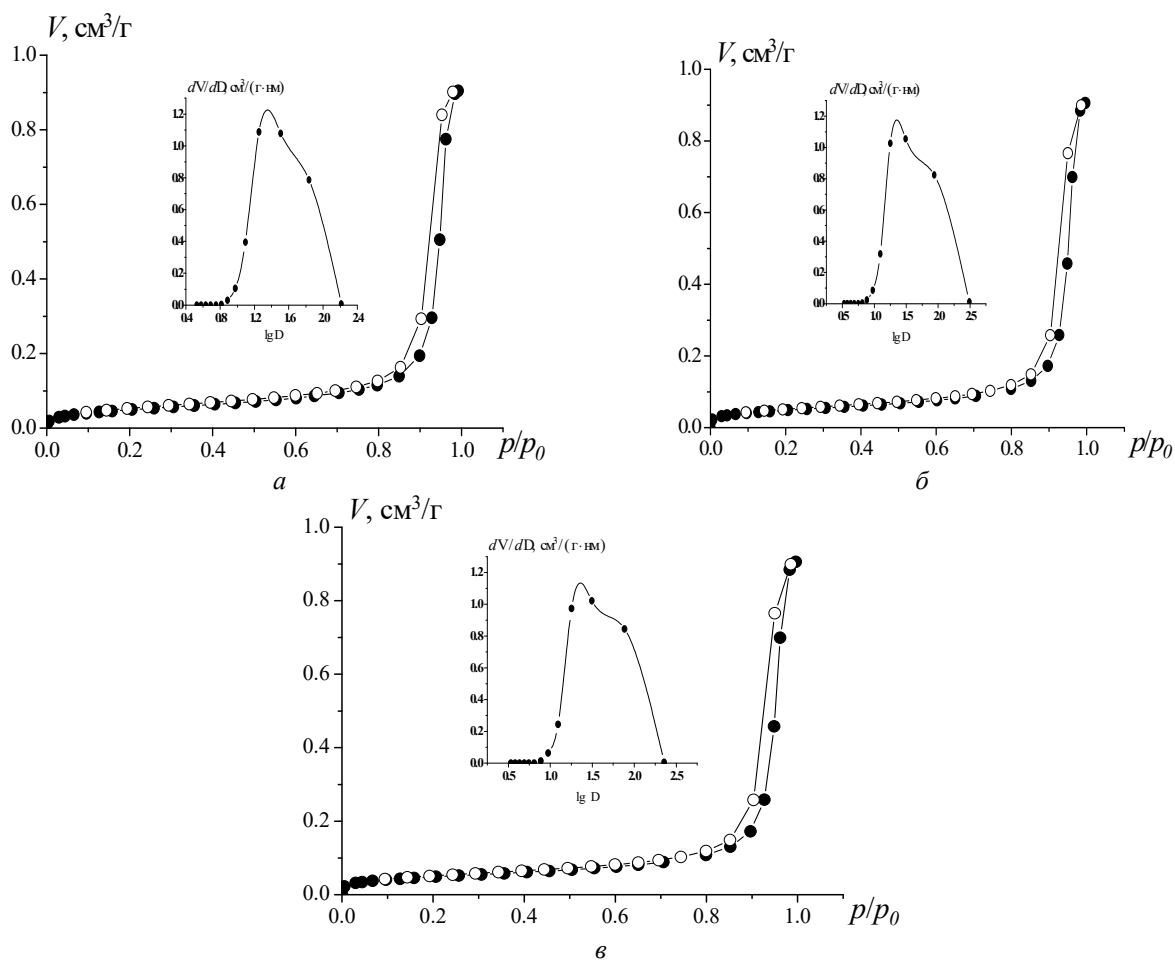


Рис. 3. Ізотерми адсорбції азоту при 194 °С на ASG-1, ASG-2 та ASG-3 (а–в) і криві розподілу пор за розмірами, розраховані з десорбційної гілки ізотерм

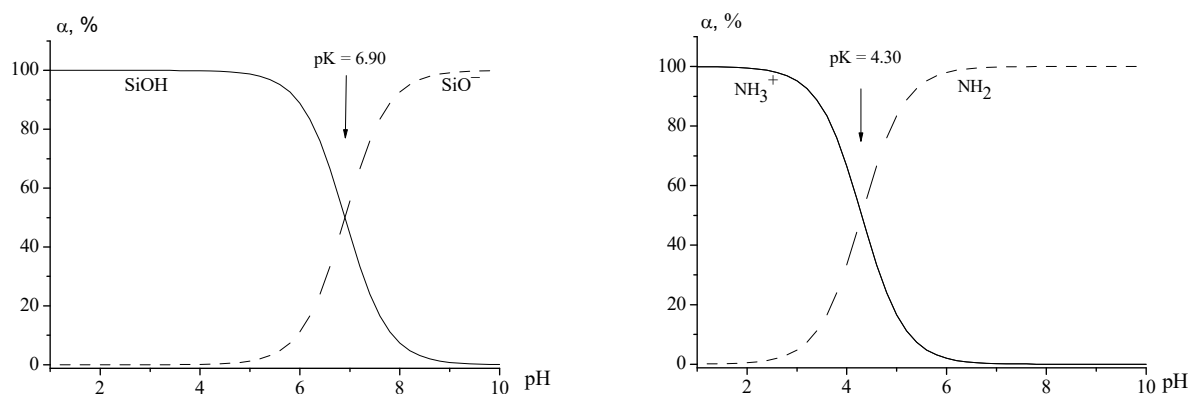


Рис. 4. Діаграми розподілу протолітичних форм аеросилогелів

**Протолітичні рівноваги.** Іонізація силанольних груп поверхні аеросилогелів починається при  $\text{pH} = 2$  (рис. 4), і в

нейтральній області вже близько половини силанольних груп переходить в іонізований стан. Прищеплені амінопропільні групи в

кисломu середовищі існують у протонуваній формі, а з підвищенням рН переходять у незаряджений стан (рис. 4). Слід зазначити, що константи іонізації функціональних груп вивчених аеросилогелів відрізняються на кілька порядків від розчинних аналогів, що є наслідком хімічного закріплення на поверхні кремнезему [32].

Ароматичні кислоти HBenz, HSal, HRez належать до одноосновних бензенкарбонових кислот і різняться тільки наявністю або відсутністю в ароматичному кільці

гідроксильної групи у 2 та 4 положенні (рис. 5).

Константи іонізації карбоксильної групи рК для HBenz, HSal, HRez дорівнюють 4.20, 2.97 та 3.29 відповідно, тому в кислих розчинах ці ароматичні кислоти існують у неіонізованій формі, а їхня дисоціація зростає зі збільшенням рН (рис. 6). Діаграми розподілу протолітичних форм аеросилогелів та ароматичних кислот побудовані за допомогою програми CurTipot 3.5.4.

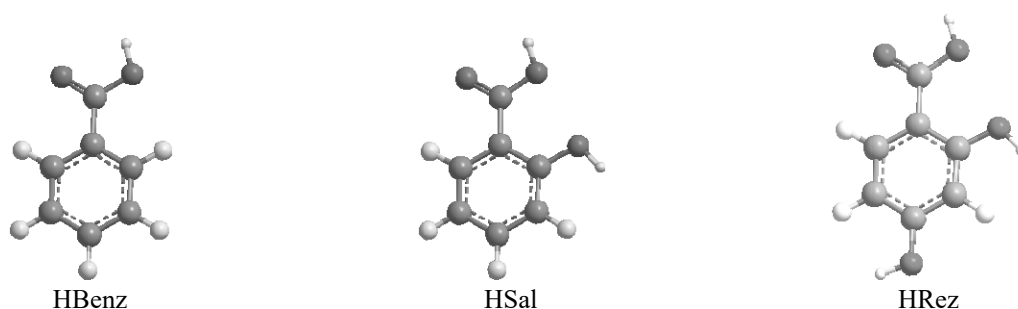


Рис. 5. Структурні формули бензойної, саліцилової та  $\beta$ -резорцилової кислот

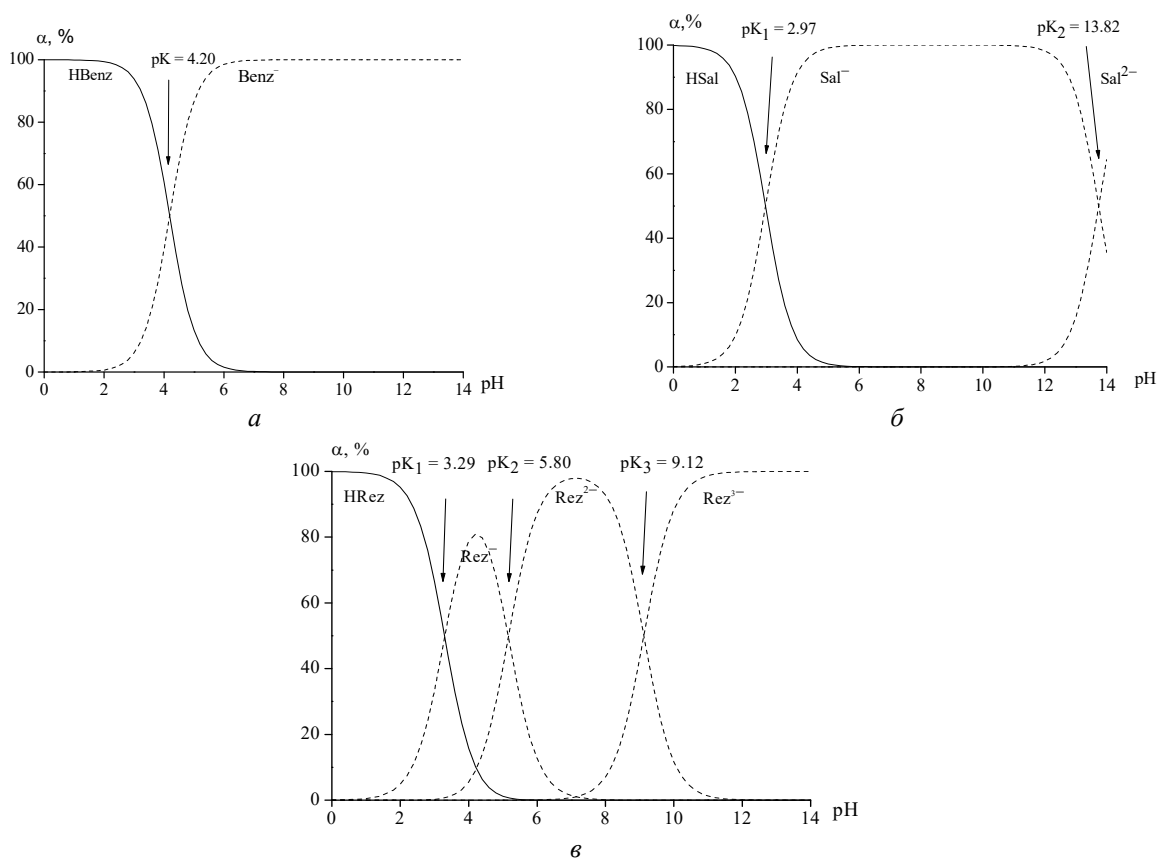


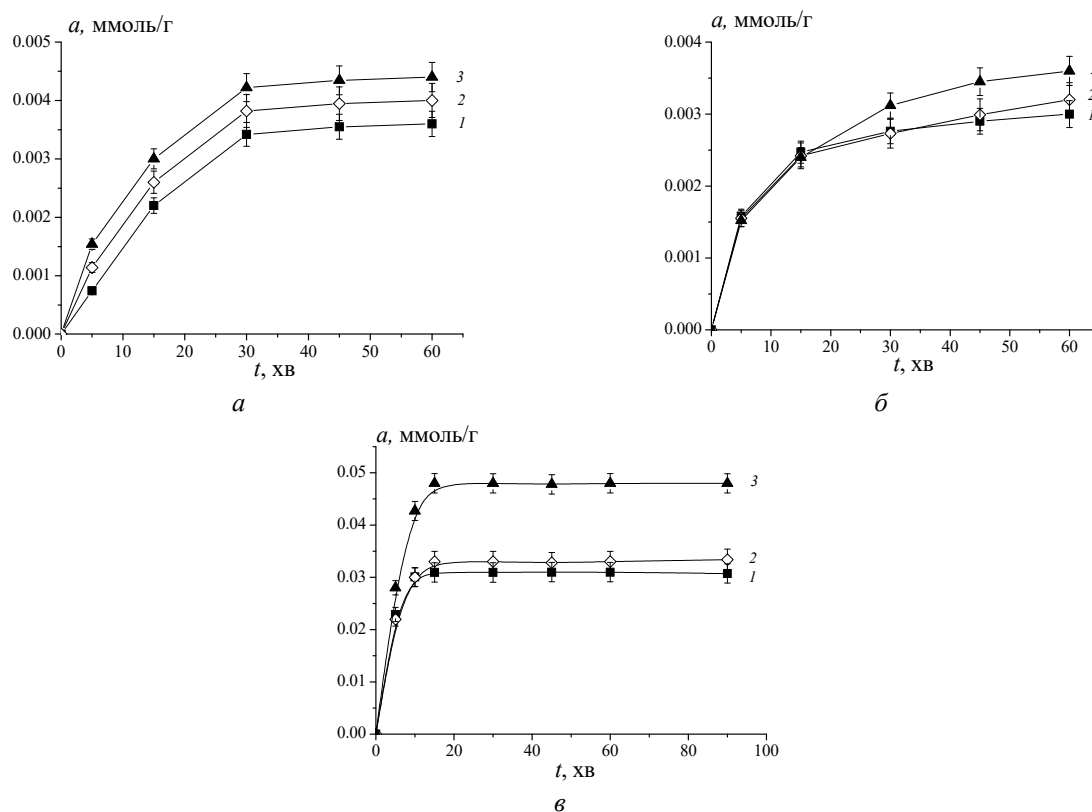
Рис. 6. Діаграми розподілу протолітичних форм ароматичних кислот

Виходячі з представлених діаграм розподілу можна зробити висновок, що силанольні та амінопропільні групи поверхні аеросилогелів не здатні до сильних взаємодій з молекулярними та іонізованими формами ароматичних кислот, а отже, навряд чи вони будуть мати високу активність в їхній сорбції.

$\beta$ -Циклодекстрин, завдяки особливостям будови молекули, утворює комплекси включення з багатьма органічними речовинами [33–35]. У бінарних розчинах, що містять  $\beta$ -циклодекстрин та бензойну (або саліцилову) кислоту, утворюються комплекси включення типу «хазяїн – гість» однакової міцності.  $\beta$ -Резорцилова кислота формує з  $\beta$ -циклодекстрином супрамолекулярні структури з ознаками індивідуальної сполуки [36]. Очевидно, аналогічні процеси відбуватимуться і на поверхні  $\beta$ -циклодекстринемісного аеросилогелю при контакті з розчинами відповідних ароматичних кислот.

**Сорбція ароматичних кислот на аеросилогелях.** Сорбція бензойної, саліцилової та  $\beta$ -резорцилової кислот була вивчена в залежності від часу контакту з

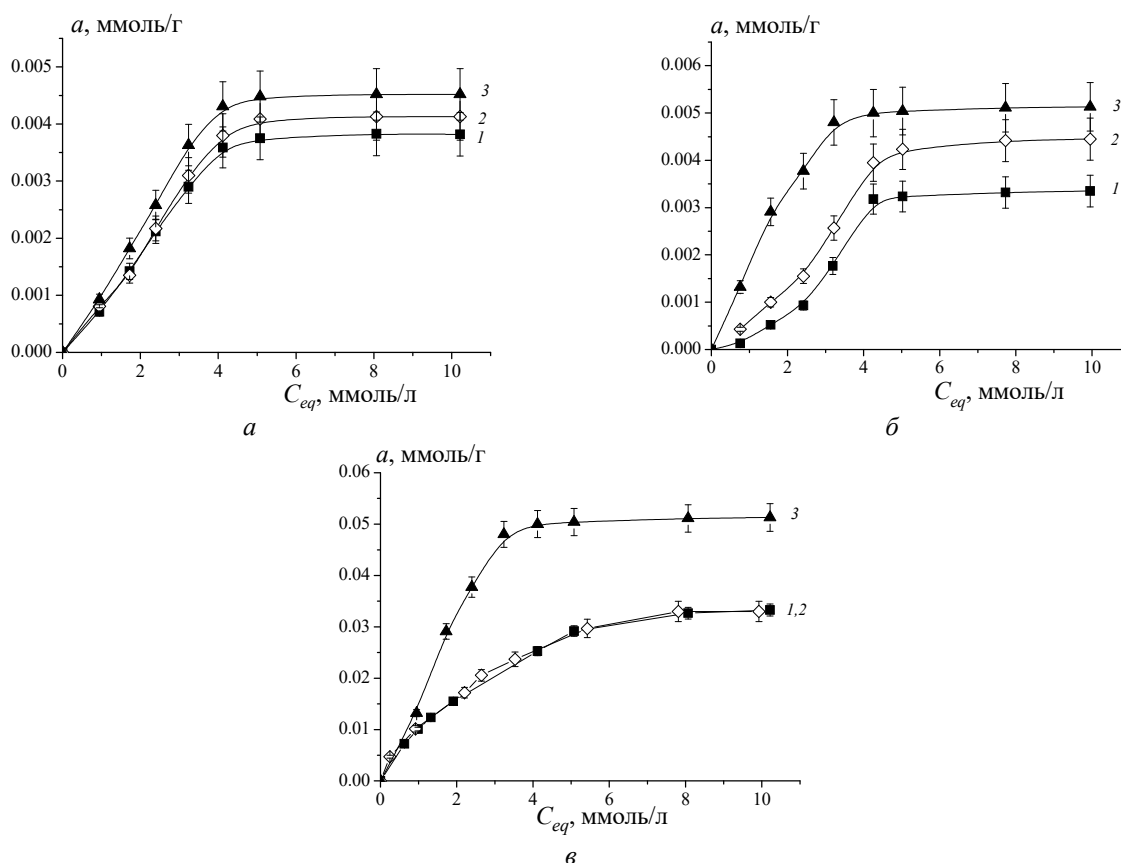
аеросилогелями та концентрації бензенкарбонових кислот у розчині. Для коректного порівняння сорбційних параметрів поглинання ароматичних кислот здійснювали з буферних водних розчинів з рН = 1, коли всі три бензенкарбонові кислоти існують у молекулярній формі. Сорбційна рівновага на ASG-1 та ASG-2 встановлюється через 40 хв, а на ASG-3 через 10 хв (рис. 7). Кінетичні криві сорбції були проаналізовані з використанням кінетичних рівнянь для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку. Для вихідного аеросилогеля коефіцієнти кореляції приблизно однакові для обох моделей, проте розрахункові величини рівноважної сорбції у разі псевдопершого порядку краще узгоджуються з експериментальними даними (рис. 7, Таблиця 2). У випадку ASG-2 і ASG-3 кінетичні криві сорбції ароматичних кислот описуються рівнянням для псевдодругого порядку (Таблиця 2), що свідчить про взаємодію молекул бензенкарбонових кислот з різними центрами сорбції поверхні модифікованих аеросилогелів.



**Рис. 7.** Кінетичні криві сорбції бензойної (1), саліцилової (2) та  $\beta$ -резорцилової (3) кислот на ASG-1–ASG-3 (а–в відповідно)

Таблиця 2. Кінетичні параметри сорбції ароматичних кислот на аеросилогелях

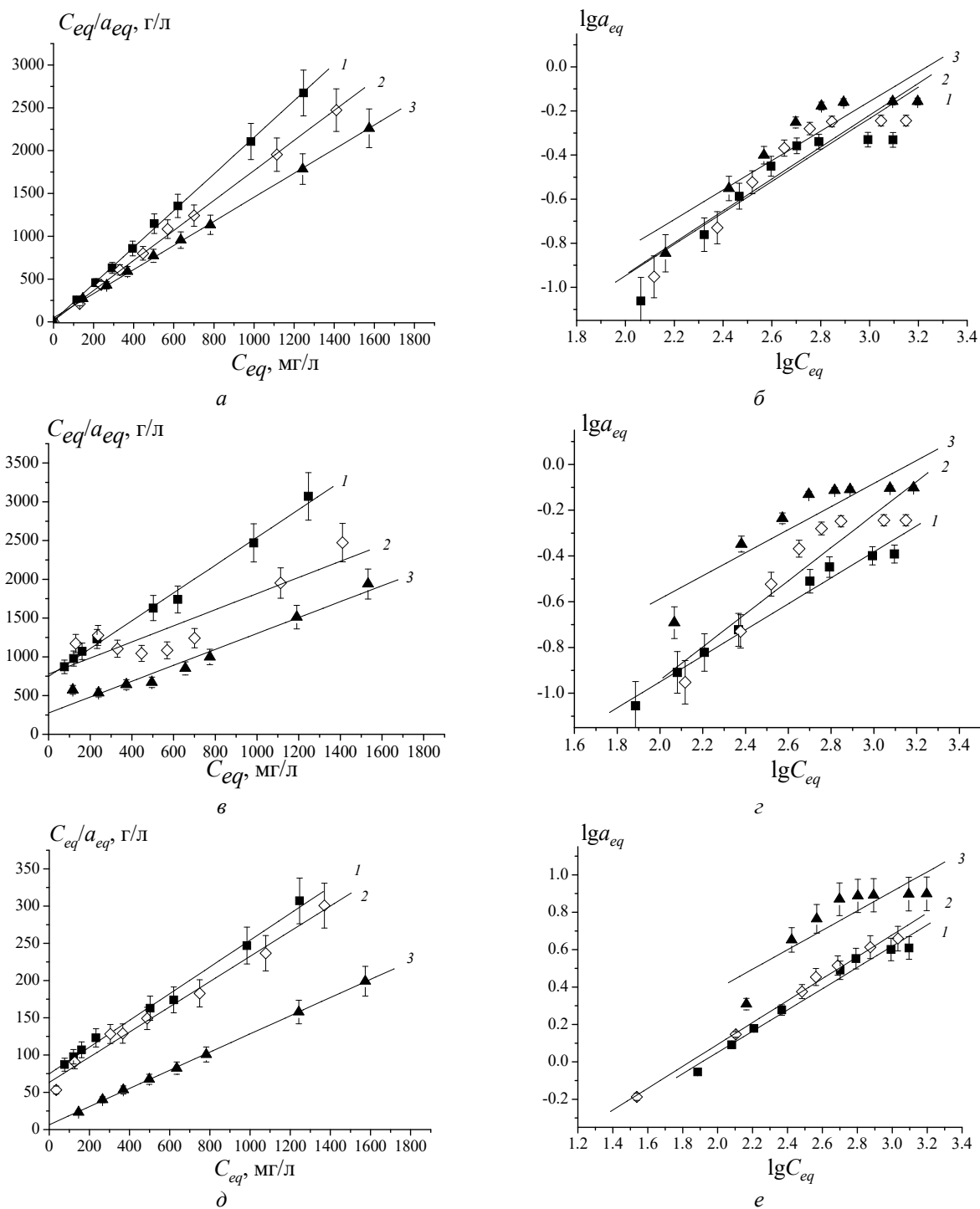
Аеросилогель	Ароматична кислота	Процес псевдопершого порядку			Процес псевдодругого порядку		
		Константа швидкості $k_1$ , 1/хв	$R^2$	Рівноважна сорбція $a_{eq}$ , мг/г	Константа швидкості $k_2$ , г/(мг·хв)	$R^2$	Рівноважна сорбція $a_{eq}$ , мг/г
ASG-1	HBenz	0.105±0.005	0.99	0.50±0.03	0.062±0.003	0.97	0.66±0.03
	HSal	0.105±0.005	0.99	0.56±0.03	0.093±0.005	0.99	0.72±0.04
	HRez	0.104±0.005	0.99	0.68±0.03	0.110±0.005	0.99	0.72±0.04
ASG-2	HBenz	0.064±0.003	0.99	0.36±0.01	0.494±0.024	0.99	0.40±0.02
	HSal	0.049±0.003	0.99	0.44±0.02	0.489±0.017	0.99	0.37±0.02
	HRez	0.062±0.003	0.99	0.55±0.02	0.157±0.009	0.99	0.64±0.03
ASG-3	HBenz	0.198±0.010	0.99	2.4±0.1	0.411±0.020	0.99	3.8±0.2
	HSal	0.108±0.010	0.99	3.7±0.2	0.146±0.008	0.99	4.7±0.2
	HRez	0.294±0.013	0.99	4.5±0.2	0.079±0.005	0.99	7.5±0.3

Рис. 8. Ізотерми сорбції бензойної (1), саліцилової (2) и  $\beta$ -резорцилової (3) кислот на ASG-1–ASG-3 (а–в відповідно)

Залежності рівноважної сорбції ароматичних кислот від їхньої концентрації в розчині наведені на рис. 8. Для всіх вивчених аеросилогелів спостерігається той самий ряд сорбції: HBenz  $\approx$  HSal < HRez. Однак у випадку ASG-1 та ASG-2 поглинання ароматичних кислот становить менше ніж

6 % від концентрації поверхневих функціональних груп. Для ASG-3 ця величина на порядок вища і практично дорівнює вмісту прищепленого  $\beta$ -циклодекстрину, причому сорбційна ємність досягається вже при контакті з розчинами низької концентрації.





**Рис. 9.** Ізотерми сорбції бензойної (1), саліцилової (2) і  $\beta$ -резорцилової (3) кислот на аеросилогелях ASG-1 (а, б), ASG-2 (в, г) та ASG-3 (д, е) у координатах рівнянь рівноважної адсорбції Ленгмюра (а, в, д) та Фрейндліха (б, г, е)

Таблиця 3. Параметри рівноважної сорбції ароматичних кислот на аеросилогелях

Аеро- силогель	Ароматична кислота	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Фрейндліха		
		$a_m,$ мг/г	$K_L,$ л/мг	$R^2$	$K_F,$ мг/г	$1/n$	$R^2$
ASG-1	HBenz	0.47±0.05	0.002±0.001	0.99	0.004±0.001	0.07	0.92
	HSal	0.57±0.06	0.004±0.001	0.99	0.004±0.001	0.07	0.93
	HRez	0.71±0.06	0.002±0.001	0.99	0.007±0.001	0.07	0.92
ASG-2	HBenz	0.76±0.06	0.002±0.001	0.90	0.001±0.001	0.04	0.96
	HSal	0.96±0.05	0.001±0.001	0.89	0.001±0.001	0.03	0.99
	HRez	0.70±0.06	0.003±0.001	0.98	0.015±0.001	0.06	0.98
ASG-3	HBenz	5.58±0.28	0.15±0.01	0.99	0.08±0.01	0.57	0.99
	HSal	5.45±0.27	0.13±0.01	0.99	0.13±0.01	0.51	0.98
	HRez	6.70±0.34	0.29±0.01	0.99	0.36±0.01	0.71	0.99

З представлених на рис. 9 залежностей, побудованих у координатах рівнянь ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха, видно, що експериментальні результати краще узгоджуються з моделлю Ленгмюра для адсорбції на активних однорідних центрах поверхні. Коефіцієнти кореляції мають високі значення (Таблиця 3). Величини ємності моношару, розраховані за моделлю Ленгмюра, знаходяться у добрій відповідності з експериментальною сорбційною ємністю для всіх вивчених аеросилогелів, на відміну від аналогічного параметра для поверхонь з неоднорідними центрами сорбції (константа Фрейндліха).

Особливо чітко простежується ця тенденція для аеросилогелю, хімічно модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином. Незважаючи на присутність на поверхні ASG-3 трьох типів функціональних груп (Таблиця 1), центрами сорбції ароматичних кислот є олігосахаридні групи, а силанольні та амінопропільні групи не вносять помітного вкладу в сорбцію. Тому сорбційна здатність вивчених аеросилогелів зберігатиметься у всій рН-області утворення комплексів " $\beta$ -циклодекстрин – ароматична кислота".

## ВИСНОВКИ

Синтезовано  $\beta$ -циклодекстринвмісний аеросилогель шляхом двостадійного рідкофазного хімічного модифікування поверхні гідроксильованого кремнезему. Перебіг хімічних реакцій на аеросилогелі

доведено за допомогою ІЧ спектроскопії та кількісного хімічного аналізу поверхневих сполук та продуктів реакції у розчині.

Встановлено вміст протолітичних форм функціональних груп та хімічно закріпленого  $\beta$ -циклодекстрину в аеросилогелях за допомогою рН метрії, термогравіметрії та кількісного хімічного аналізу поверхні.

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту визначено параметри пористої структури аеросилогелів.

Методом спектрофотометрії вивчено сорбцію токсичних ароматичних кислот з водних буферних розчинів з рН=1 на гідроксильованому та хімічно модифікованих аеросилогелях. Встановлено високі кінетичні параметри сорбції бензойної, саліцилової та  $\beta$ -резорцилової кислот на  $\beta$ -циклодекстринвмісному аеросилогелі. Доведено незначний внесок силанольних та амінопропільних груп аеросилогелів у сорбцію ароматичних кислот (менше 6 % від вмісту функціональних груп). Продемонстровано повну участь олігосахаридних груп поверхні аеросилогелю в сорбції токсичних органічних кислот та підвищення на порядок статичної ємності хімічно модифікованого кремнезему.

Одержані результати проаналізовано за допомогою кінетичних моделей для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку, а також моделей Ленгмюра та Фрейндліха для рівноважної адсорбції на однорідній та гетерогенній поверхні. Встановлено, що

сорбційні кінетичні процеси добре описуються рівнянням псевдопершого порядку (за наявності на поверхні одного типу функціональних груп) та рівнянням псевдодругого порядку для бі- та трифункціональних аеросилогелів. Експериментальні результати щодо рівноважної сорбції ароматичних кислот на  $\beta$ -циклодекстринемісному аеросилогелі добре узгоджуються з рівнянням адсорбції Ленгмюра, що доводить визначальний внесок

прищеплених олігосахаридних груп в сорбцію органічних кислот.

Запропонований хімічний підхід підвищення сорбційної активності аеросилогелю може використовуватися для одержання специфічних хроматографічних носіїв, а також для ефективного вилучення малих кількостей високотоксичних органічних речовин з води та водних розчинів.

## Synthesis and sorption properties of $\beta$ -cyclodextrin-containing aerosilogel

L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, mila.belyakova@gmail.com

*Aromatic organic acids are among the common environmental pollutants that enter the water with washouts from agricultural lands, wastewater from chemical and pharmaceutical industries. Taking into account the high toxicity of aromatic substances, the important task of water purification is the removal of their trace amounts. This problem can be solved by using chemically modified inorganic materials, such as silicas, which have high mechanical, chemical, hydrolytic, and radiation stability. Therefore, they do not lose their sorption capacity during long-term use and do not pollute water with sorbent degradation products.*

*The purpose of this work is the synthesis of a sorption-active material for removal of toxic aromatic acids by chemical immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin functional groups on an aerosilogel (highly dispersed type of amorphous silica).*

*A  $\beta$ -cyclodextrin-containing aerosilogel was synthesized by two-stage liquid-phase chemical modification of hydroxylated silica surface. Using the methods of IR spectroscopy, spectrophotometry, thermogravimetry, pH metry, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, chemical and elemental analysis of the surface, the surface structure and its quantitative chemical composition, and also parameters of porous structure of initial and chemically modified aerosilogels were determined.*

*Sorption of benzoic, salicylic and  $\beta$ -resorcylic acids on aerosilogels from aqueous buffer solutions with pH=1 was studied. The insignificant contribution of silanol and aminopropyl groups and complete participation of chemically fixed  $\beta$ -cyclodextrin in the sorption of aromatic acids were proved. The results obtained are analyzed using kinetic models for pseudo-first and pseudo-second order processes, as well as Langmuir and Freundlich models for equilibrium adsorption on homogeneous and heterogeneous surfaces. It has been found that the sorption kinetic processes are well described by a pseudo-first order equation (in the presence of one type of functional groups on the surface) and a pseudo-second order equation for bi- and trifunctional aerosilogels. Experimental results on the equilibrium sorption of aromatic acids on  $\beta$ -cyclodextrin-containing aerosilogel are in good agreement with the Langmuir adsorption equation. This is evidence of decisive contribution of grafted oligosaccharide groups to the sorption of organic acids.*

*The proposed chemical approach to increasing the sorption activity of aerosilogel can be used to obtain specific chromatographic carriers, as well as inorganic sorbents for the effective removal of small amounts of highly toxic organic substances from water and aqueous solutions.*

**Keywords:** aerosilogel, chemical surface modification,  $\beta$ -cyclodextrin, sorption, aromatic acids, IR spectroscopy, pH metry, derivatography, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, spectrophotometry

## ЛІТЕРАТУРА

1. Wang X., Wang Y., Feng L. et al. A novel adsorbent based on functionalized three-dimensionally ordered macroporous cross-linked polystyrene for removal of salicylic acid from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 203. – P. 251–258.
2. Yang J., Feng L., Wang J.-X. Preparation of phosphorus based hyper-cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V. 1221. – P.128804–128813.
3. Huang J., Jin X., Mao J. et al. Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hyper-cross-linked resins for efficient removal of salicylic acid from aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 217–218. – P. 406–415.
4. Fu Z., Huang J. Polar hyper-cross-linked resin with abundant micropores/mesopores and its enhanced adsorption toward salicylic acid: Equilibrium, kinetics, and dynamic operation // *Fluid Phase Equilib.* – 2017. – V. 438. – P. 1–9.
5. Zhou F., Man R., Huang J. Hyper-cross-linked polymers functionalized with primary amine and its efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* – 2018. – V. 31. – P. 387–392.
6. Wang X., Li G., Guo D. et al. A novel polar-modified post-cross-linked resin and its enhanced adsorption to salicylic acid: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 470. – P. 1–9.
7. Huang J., Wang G., Huang K. Enhanced adsorption of salicylic acid onto a  $\beta$ -naphthol-modified hyper-cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 168, N 2. – P. 715–721.
8. Xiao G., Wen R., Liu A. et al. Adsorption performance of salicylic acid on a novel resin with distinctive double pore structure // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – V. 329. – P. 77–83.
9. Li H., Long R., Tong C. et al. Shell thickness controlled hydrophilic magnetic molecularly imprinted resins for high-efficient extraction of benzoic acids in aqueous samples // *Talanta.* – 2019. – V. 194. – P. 969–976.
10. Hu H., Wang X., Li S. et al. Bisphenol-A modified hyper-cross-linked polystyrene resin for salicylic acid removal from aqueous solution: Adsorption equilibrium, kinetics and breakthrough studies // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 372, N 1. – P. 108–112.
11. Huang J., Yang L., Wang X. et al. A novel post-cross-linked polystyrene/polyacryldiethylenetriamine (PST<sub>pc</sub>/PADETA) interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solutions // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 248. – P. 216–222.
12. Fu Z., He C., Li H. et al. A novel hydrophilic–hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 279. – P. 250–257.
13. Chai K., Ji H. Dual functional adsorption of benzoic acid from wastewater by biological-based chitosan grafted  $\beta$ -cyclodextrin // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 203. – P. 309–318.
14. González-Ramos K.M., Fernández-Reyes B., Román F.R. et al. A hierarchical porous carbon –  $M^{n+}$ [FAU] ( $M^{n+} = Ni^{2+}$  or  $Cu^{2+}$ ) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 200. – P. 225–234.
15. Dai J., Xiao X., Duan S. et al. Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 331. – P. 64–74.
16. Kong L., Xiong Y., Sun L. et al. Sorption performance and mechanism of a sludge-derived char as porous carbon-based hybrid adsorbent for benzene derivatives in aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 274. – P. 205–211.
17. Arshadi M., Mousavinia F., Abdolmaleki M.K. et al. Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by a polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 493. – P. 138–149.
18. Cabrera-Lafaurie W.A., Román F.R., Hernández-Maldonado A.J. Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine, and caffeine from water // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 386, N 1. – P. 381–391.
19. Cabrera-Lafaurie W.A., Román F.R., Hernández-Maldonado A.J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2, N 2. – P. 899–906.
20. Rakić V., Rajić N., Daković A. et al. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 166. – P. 185–194.

21. Arshadi M., Mousavinia F., Amiri M.J. et al. Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite: Kinetics, thermodynamic and electrochemical studies // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 483. – P. 118–131.
22. SadeghiPouya E., Abolghasemi H., Assar M. et al. Theoretical and experimental studies of benzoic acid batch adsorption dynamics using vermiculite-based adsorbent // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – V. 93. – P. 800–811.
23. Xin X., Si W., Yao Z. et al. Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 359, N 2. – P. 499–504.
24. Shen T., Gao M., Zang W. et al. Architecting organosilica nanosheets for regenerable cost-effective organics adsorbents // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 331. – P. 211–220.
25. Pérez Molina B.C., Johannsen M. Adsorption equilibria of benzoic acid on silica gel from supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids.* – 2010. – V. 54, N 2. – P. 237–242.
26. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 294, N 1. – P. 11–20.
27. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy.* – New York: John Wiley&Sons, 1982. – 328 p.
28. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.* – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
29. Bellamy L.J. *Advances in Infrared Group Frequencies.* – London: Methuen, 1968. – 400 p.
30. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1752.
31. Белякова Л.А., Беляков В.Н., Василюк С.Л., Швець А.Н. Влияние привитого  $\beta$ -циклодекстрина на сорбционную активность силикагеля по отношению к ионам токсичных металлов // *Доповіді НАН України.* – 2016. – № 3. – С. 69–77.
32. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. – Москва: Атомиздат, 1977. – 303 с.
33. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry.* – Chichester–New York–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto: John Wiley&Sons, 2000. – 895 p.
34. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.* – Weinheim – New York–Basel–Cambridge–Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
35. Dodziuk H. *Cyclodextrins and Their Complexes.* – Weinheim: Wiley-VCH GmbH&Co, 2006. – 489 p.
36. Белякова Л.О. Капсулювання бензенкарбонових кислот за допомогою циклодекстринів // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2021. – Т. 12, № 1. – С. 40–51.

## REFERENCES

1. Wang X., Wang Y., Feng L., Liu P., Zhang X. A novel adsorbent based on functionalized three-dimensionally ordered macroporous cross-linked polystyrene for removal of salicylic acid from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2012. **203**: 251.
2. Yang J., Feng L., Wang J.-X. Preparation of phosphorus based hyper-cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution. *J. Mol. Struct.* 2020. **1221**: 128804.
3. Huang J., Jin X., Mao J., Yuan B., Deng R., Deng S. Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hyper-cross-linked resins for efficient removal of salicylic acid from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2012. **217–218**: 406.
4. Fu Z., Huang J. Polar hyper-cross-linked resin with abundant micropores/mesopores and its enhanced adsorption toward salicylic acid: Equilibrium, kinetics, and dynamic operation. *Fluid Phase Equilib.* 2017. **438**: 1.
5. Zhou F., Man R., Huang J. Hyper-cross-linked polymers functionalized with primary amine and its efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2018. **31**: 387.
6. Wang X., Li G., Guo D., Zhang Y., Huang J. A novel polar-modified post-cross-linked resin and its enhanced adsorption to salicylic acid: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. **470**: 1.
7. Huang J., Wang G., Huang K. Enhanced adsorption of salicylic acid onto a  $\beta$ -naphthol-modified hyper-cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2011. **168(2)**: 715.
8. Xiao G., Wen R., Liu A., He G., Wu D. Adsorption performance of salicylic acid on a novel resin with distinctive double pore structure. *J. Hazard. Mater.* 2017. **329**: 77.

9. Li H., Long R., Tong C., Li T., Liu Y., Shi S. Shell thickness controlled hydrophilic magnetic molecularly imprinted resins for high-efficient extraction of benzoic acids in aqueous samples. *Talanta*. 2019. **194**: 969.
10. Hu H., Wang X., Li S., Huang J., Deng S. Bisphenol-A modified hyper-cross-linked polystyrene resin for salicylic acid removal from aqueous solution: Adsorption equilibrium, kinetics and breakthrough studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **372**(1): 108.
11. Huang J., Yang L., Wang X., Li H., Chen L., Liu Y.-N. A novel post-cross-linked polystyrene/polyacryldiethylenetriamine (PST\_pc/PADETA) interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2014. **248**: 216.
12. Fu Z., He C., Li H., Yan C., Chen L., Huang J., Liu Y.-N. A novel hydrophilic–hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2015. **279**: 250.
13. Chai K., Ji H. Dual functional adsorption of benzoic acid from wastewater by biological-based chitosan grafted  $\beta$ -cyclodextrin. *Chem. Eng. J.* 2012. **203**: 309.
14. González-Ramos K.M., Fernández-Reyes B., Román, F.R., Hernández-Maldonado A.J. A hierarchical porous carbon –  $M^{n+}$ [FAU] ( $M^{n+}=Ni^{2+}$  or  $Cu^{2+}$ ) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. **200**: 225.
15. Dai J., Xiao X., Duan S., Liu J., He J., Lei J., Wang L. Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water. *Chem. Eng. J.* 2018. **331**: 64.
16. Kong L., Xiong Y., Sun L., Tian S., Xu X., Zhao C., Liu H. Sorption performance and mechanism of a sludge-derived char as porous carbon-based hybrid adsorbent for benzene derivatives in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2014. **274**: 205.
17. Arshadi M., Mousavinia F., Abdolmaleki M.K., Amiri M.J., Khalafi-Nezhad A. Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by a polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. **493**: 138.
18. Cabrera-Lafaurie W.A., Román F.R., Hernández-Maldonado A.J. Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine, and caffeine from water. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **386**: 381.
19. Cabrera-Lafaurie W.A., Román F.R., Hernández-Maldonado A.J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. **2**: 899.
20. Rakić V., Rajić N., Daković A., Auroux A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. **166**: 185.
21. Arshadi M., Mousavinia F., Amiri M.J., Faraji A.R. Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite: Kinetics, thermodynamic and electrochemical studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. **483**: 1181.
22. SadeghiPouya E., Abolghasemi H., Assar M., Hashemi S.J., Salehpour A., Foroughi-dahr M. Theoretical and experimental studies of benzoic acid batch adsorption dynamics using vermiculite-based adsorbent. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. **93**: 800.
23. Xin X., Si W., Yao Z., Feng R., Du B., Yan L., Wei Q. Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **359**: 499.
24. Shen T., Gao M., Zang W., Ding F., Wang J. Architecting organosilica nanosheets for regenerable cost-effective organics adsorbents. *Chem. Eng. J.* 2018. **331**: 211.
25. Pérez Molina B.C., Johannsen M. Adsorption equilibria of benzoic acid on silica gel from supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* 2010. **54**(2): 237.
26. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V., Lyashenko D.Yu., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Chuiko A.A. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **294**(1): 11.
27. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy*. (New York: John Wiley and Sons, 1982).
28. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. (Amsterdam: Elsevier, 1995).
29. Bellamy L.J. *Advances in Infrared Group Frequencies*. (London: Methuen, 1968).
30. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
31. Belyakova L.A., Belyakov V.N., Vasilyuk S.L., Shvets A.N. Influence of grafted  $\beta$ -cyclodextrin on the sorbing activity of silica gel to ions of toxic metals. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2016. **3**: 69. [in Russian].
32. Laskorin B.N., Strelko V.V., Strazhesko D.N., Denisov V.I. *Silica Gel Based Sorbents in Radiochemistry*. (Moscow: Atomizdat, 1977). [in Russian].

33. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. (Chichester–New York–Weinheim–Brisbano–Singapore–Toronto: John Wiley&Sons, 2000).
34. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. (Weinheim – New York–Basel–Cambridge–Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995).
35. Dodziuk H. *Cyclodextrins and Their Complexes*. (Weinheim: Wiley-VCH GmbH&Co, 2006).
36. Belyakova L.A. Encapsulation of benzene carboxylic acids using cyclodextrins. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2021. **12**(1): 40. [in Ukrainian].

Надійшла 11.07.2022, прийнята 03.03.2023