ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 865-868

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 865-868

УДК 541.65

ISSN 1729-4428

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко

Вплив структури алюмосилікатів на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника катіонний синій 41

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Робота присвячена змінам у спектрах барвника Basic Blue 41, викликаними сорбцією на алюмосилікатних поверхнях. Досліджено дев'ять сорбентів: бентоніт, монтморилоніт, каолін, фулерова земля, інфузорна земля, силікат алюмінію, оксиди алюмінію з кислою і основною поверхнею, силікагель. Встановлено, що фулерова земля, бентоніт, монтморилоніт і силікат алюмінію добре сорбують барвник і викликають візуально видимі зміни кольору. Решта сорбентів гірше сорбують барвник і не викликають помітних змін кольору.

Ключові слова: адсорбція, глини, бентоніт, монтморилоніт, каолін, фулерова земля, інфузорна земля, силікат алюмінію, оксид алюмінію, силікагель, барвник катіонний синій 41.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

У літературі [1-11] є різноманітна суперечлива інформація про барвники, які здатні змінювати свої спектральні властивості під час адсорбції на алюмосилікатах. Багато досліджень присвячено взаємодії барвника метиленовий синій (Methylene Blue) з глинами класу смектитів [4], в тому числі і з різними монтморилонітами [5, 6].

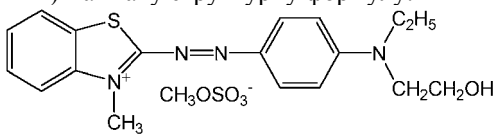
У статтях [6, 8] досліджено властивості тіоніну – гомологічного попередника метиленового синього – сорбованого на поверхні смектитів. Існує можливо застосувати явище зміни забарвлення метиленового синього при сорбції на твердих поверхнях для оцінки густини поверхневого заряду наночастинок глин з класу смектитів [7]. Досліджено також адсорбцію і взаємодію барвника псевдоізоціаніну з синтетичними натрієвими смектитами [9].

Дані про спектральні зміни барвників класу родаміни на монтморилоніті і сепіоліті представлені в роботах [10,11]. Менш дослідженими є зміни в спектрі поглинання барвника катіонового синього 41 (Basic Blue 41), адсорбованого на алюмосилікатних поверхнях, таких як монтморилоніт, бентоніт і перліт [2] тощо.

У даній роботі досліджено низку алюмосилікатів, близьких до класу глин, а також бентоніт та каолін, для виявлення впливу їх структури на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника катіонного синього 41 (Basic Blue 41).

I. Експериментальна частина

Катіоннний барвник C.I. Basic Blue 41 (далі – барвник) мав таку структурну формулу:



Технічний барвник (Boruta Kolor, Польща) використано без додаткового очищення.

В якості сорбентів використано технічні глинопорошки: бентоніт (ВАТ «Завод утяжелителей», Константинівка, Україна) і каолін (марка КОМ, Surmin-Kaolin, Польща), а також сорбенти хроматографічного призначення: монтморилоніт (марка К-10, Aldrich), фуллерова земля (BDH Chemicals Ltd, Великобританія), інфузорна земля (Riedel-de-Haën, Німеччина), силікат алюмінію складу $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (марка MW 162.05, Roth), оксид алюмінію з кислою поверхнею (WSR, Польща), оксид алюмінію з основною поверхнею (тип T, Merck) та силікагель (марка MN-Kieselgel 60, Macherey Nagel&Co, Німеччина).

Сорбент масою 10 мг додавався до 50 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину барвника. Приготовлена суспензія перемішувалась протягом 1 год. і відстоювалась протягом двох діб для рівноважової адсорбції. Цифровий запис спектрів здійснено в кюветі товщиною 1,00 см на спектрофотометрі Hitachi в діапазоні 350-700 нм з кроком 1 нм. Із суспензій,

колір яких не змінився, проби на спектральний аналіз відбирались з поверхні розчину (акуратно, без збовтування). Із суспензій, колір яких змінився, на аналіз відбирались дві проби: з поверхні розчину і з повної (збовтаної) суспензії. Після зняття спектра першої проби вона переливалась знову до колби, після чого суміш збовтували і брали другу пробу. Під час запису спектрів збовтаних суспензій рідину в кюветі збовтували ще раз безпосередньо перед вимірюванням. Час між запуском і результатом складав приблизно 1 с. Час осідання частинок зависі в кюветі був значно довший – найменший час осідання (1 хв.) спостерігався у випадку монтморилоніту.

II. Результати та обговорення

Досліджені суспензії візуально відрізнялись за забарвленням осаду і розчину над осадом – порівняно з базовим розчином барвника, який мав інтенсивне синє забарвлення. Найбільші відмінності зареєстровано у випадку бентоніту – утворилася стійка мутна суспензія фіолетового кольору. Частинки монтморилоніту і фулерової землі із сорбованим на них барвником (фіолетового кольору) випадали в осад, а розчини над осадами були майже прозорими.Частинки каоліну і силікату алюмінію з сорбованим барвником (фіолетового кольору) випадали в осад, а розчини зберегли синє забарвлення (більш насичене у випадку каоліну і слабке у випадку силікату алюмінію). У суспензіях інфузорної землі, оксидів алюмінію з кислою і основною поверхнями та силіка-гелю видимих змін кольору не спостерігалося – і осади частинок сорбентів, і самі розчини були забарвленими в інтенсивний синій колір. Відповідні зміни спостерігалися також у спектрах досліджених розчинів і суспензій (рис.1-3).

Найбільші відмінності від базового розчину барвника зареєстровано у бентоніту і збовтаної суспензії бентоніту (рис.1).

Порівняно з базовим розчином, який містить інтенсивний пік при 610 нм (лінія 1 на рис.1), спектри обох суспензій бентоніту зсуваються в більш короткохвильову ділянку і містять піки при 542 нм (лінії 2 і 3 на рис.1). Власне, саме таке зміщення візуально виражається у зміні кольору із синього на фіолетове. Вказані спектри також містять широкі смуги у ділянці 350-450 нм, які виникають внаслідок розсіювання на дрібних частинках колоїдних розчинів. Цілком закономірно, що ця смуга є більш інтенсивною у спектрі збовтаної проби (рис.1). У спектрі відстояної проби ця смуга має значно меншу інтенсивність поглинання, тобто зависі в ній присутня, але залишаються лише дуже дрібні частинки. Зареєстровані спектральні зміни свідчать про те, що бентоніт утворює стійку зависі у воді, а барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок бентоніту. Піки обох проб чіткі і одинарні (рис.1), що свідчить про практично повну сорбцію барвника.

Таким чином, підтверджено описане в літературі [1-11] явище зміни забарвлення барвника внаслідок сорбції на поверхні бентоніту.

Серед інших досліджених сорбентів у чотирьох випадках візуально спостерігались явні відмінності

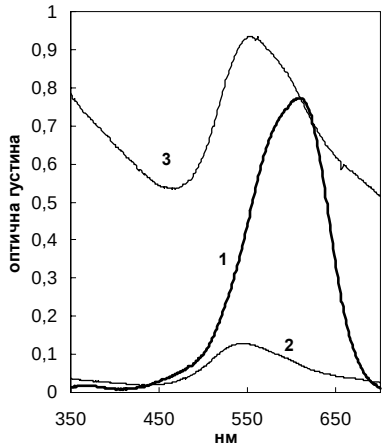


Рис. 1. Спектри поглинання $3\cdot10^{-5}$ М розчину барвника (1), відстояної (2) і збовтаної (3) суспензій бентоніту.

між фіолетовим забарвленням осаду і забарвленням розчину відстояної суспензії – майже безбарвним (монтморилоніт, фуллерова земля), ледь синім (силікат алюмінію) і синім (каолін). Важливо відмітити, що спектри відстояних і збовтаних суспензій даних сорбентів відрізняються доволі суттєво (рис. 2 і 3) – на відміну від суспензій бентоніту (рис.1). Так, спектр відстояної суспензії каоліну (лінія 2 на рис.2) виявився дуже схожим на спектр барвника (лінія 1 на рис.2 – пік при 610 нм). Це однозначно свідчить про наявність в розчині неадсорбованого барвника.

Натомість, спектр збовтаної суспензії каоліну (лінія 2 на рис. 3) містить розширений (роздвоєний) пік у ділянці 560-630 нм, а також широку смугу колоїдних частинок (350-450 нм). Такий спектр свідчить про присутність у збовтаній суспензії частинок каоліну з сорбованим барвником, який змінив колір (552 нм), а також несорбованого барвника (610 нм). Інакше кажучи, кількість каоліну в суспензії була недостатньою для повної сорбції барвника. Дуже подібна картина спостерігається в спектрах суспензій силікату алюмінію (лінії 3 на рисунках 2 і 3). Відрізняється лише інтенсивність піка відстояної суспензії (менша, ніж в каоліну), що свідчить про більш повну сорбцію барвника (рис. 2).

Власне, ця різниця помітна і візуально. Лінії 4 і 5 на рис. 2 і 3 характеризують спектри суспензій фуллерової землі і монтморилоніту, які мають подібну будову і, відповідно, показали близькі результати. В обох випадках зареєстровано зміщення на спектрі барвника. Менше поглинання в короткохвильовій ділянці свідчить, що вказані зависі містять більші частинки і є малостійкими. Цікаво, що автори [2] отримали протилежні результати: зависі монтморилоніту виявляли більшу стійкість, ніж

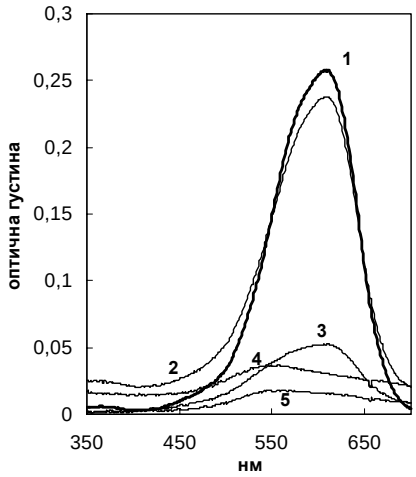


Рис. 2. Спектр поглинання $1{\cdot}10^{-5}$ М розчину барвника (1) і спектри поглинання відстояних суспензій: каоліну (2), силікату алюмінію (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

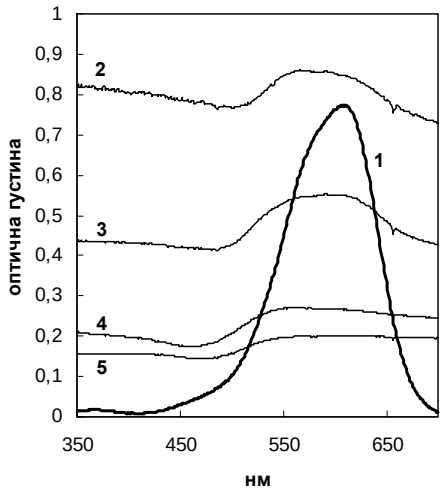


Рис. 3. Спектр поглинання $3{\cdot}10^{-5}$ М розчину барвника (1) і спектри погли-нання збовтаних суспензій: каоліну (2), силікату алюмінію (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

зависі бентоніту. Такі відмінності можна пояснити значним розмаїттям представників цього класу глин (смектитів). Розчини над незбовтаними осадами фуллерової землі і монтморилоніту були майже безбарвними, що свідчить про практично повну сорбцію барвника з розчину.

У суспензіях таких сорбентів, як інфузорна земля, оксиди алюмінію з кислою і основною поверхнями та силікагель, видимих змін кольору не зареєстровано. Осади частинок сорбентів були забарвленими в інтенсивний синій колір, що свідчить про адсорбцію барвника, однак без зміни забарвлення. У спектрах розчинів над осадами вказаних сорбентів також не виявлено значних відмінностей від спектру чистого барвника (рис.4). Деяке зміщення кривих по вертикалі може бути пов'язане з присутністю колоїдних частинок сорбенту, які не осідають під дією сили тяжіння.

Спираючись на літературні джерела і ці експериментальні дані, пояснити різницю взаємодії катіонного синього 41 з бентонітом і каоліном можна наступним чином. На рис. 5 наведені схематичні зображення структур каоліну (а) і бентоніту (б) [12]. Як видно зі схем, обидві глини складаються з так званих пластинок шаруватої будови. Пластинки побудовані з шарів оксиду силіцію і оксиду або гідроксиду алюмінію. У шарах оксиду силіцію його атоми оточені чотирма атомами оксигену і утворюють тетраедри – шар тетраедричної будови (показано на схемі тетраедрами). У шарах оксиду алюмінію його атоми оточені 6 атомами оксигену або ОН-групами і утворюють октаедри – шар октаедричної будови. Шари в пластинках з'єднані ковалентними зв'язками, а пластинки між собою – водневими.

Каолін утворений двошаровими пластинками, а бентоніт – тришаровими. Шари оксиду алюмінію носять амфотерний характер, а оксиду силіцію – слабо кислий. Тому, в каоліні, де пластинки поєднуються між собою «шар силіцію до шару алюмінію», вони з'єднані міцніше, ніж у бентоніті, в якому пластинки поєднуються «шаром силіцію до шару силіцію». Останній легко пропускає воду і

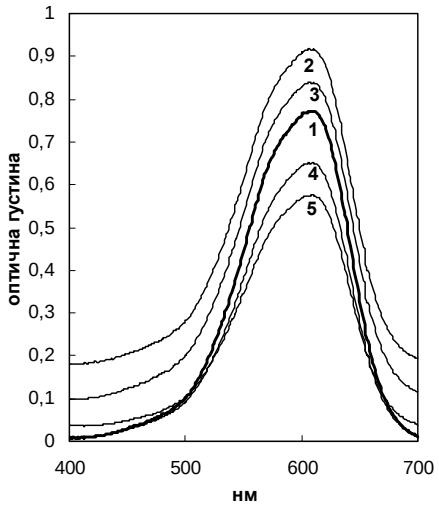


Рис. 4. Спектри поглинання $1{\cdot}10^{-5}$ М розчину барвника (1) і відстояних суспензій: оксиду алюмінію з основною поверхнею (2), інфузорної землі (3), оксиду алюмінію з кислою поверхнею (4) та силіка-гелю (5).

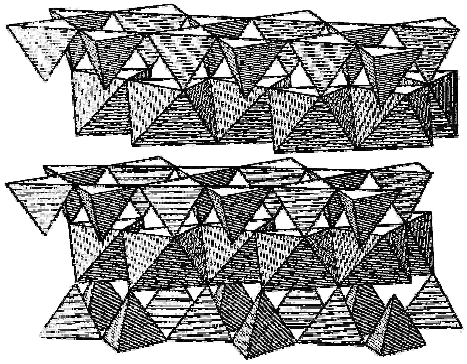


Рис. 5. Схематичне зображення будови пластинок двошарових (а) і тришарових (б) глин.

катіони металів в міжпластинковий простір, що призводить, фактично, до деякої дисоціації пластинок бентоніту, утворення ним стійких суспензій тощо.

Так як барвник є катіоном, тому може розміщуватись між згаданими мікропластинками (так само, як іони натрію чи кальцію), то це призводить до аґреґації його молекул (більший зсув піка) і кращої сорбції барвника в випадку бентоніту.

Висновки

Підтверджені дані про зміну кольору барвника катіонного синього 41 при його сорбції на полярній поверхні.

Вказане явище досліджено на алюмосилікатах різної хімічної будови. Виявлено залежність спектральних змін барвника від хімічної і кристалічної будови сорбента.

Встановлено можливість використання барвника катіонного синього 41 для розрізнення каоліну і бентоніту.

Шийчук А.О. – студент IV курсу кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] А.О. Шийчук. Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,* Вип.V. Серія хімія. сс. 28-30 (2008).
[2] M. Roulia, A. A. Vassiliadis. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents // *Journal of Colloid and Interface Science,* 291, pp. 37-44 (2005).
[3] K. Y. Jacobs, R.A. Schoonheydt. Time Dependence of the Spectra of Methylene Blue-Clay Mineral Suspensions // *Langmuir,* 17, pp. 5150-5155 (2001).
[4] A. Czímerová, L. Jankovič, J. Bujdák. Effect of the exchangeable cations of the spectral properties of methylene bluein clay dispersions // *Journal of Colloid and Interface Science,* 274, pp. 126-132 (2004).
[5] M.G. Neumann, F. Gessner, C.C. Schmitt, R. Sartori. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension // *Journal of Colloid and Interface Science,* 255, pp. 254-259 (2002).
[6] A. Czímerová, J. Bujdák, A. Gáplovský. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion // *Colloids and Surfaces.A: Physicochem. Eng. Aspects,* 243, pp. 89-96 (2004).
[7] A. Czímerová, J. Bujdák, R. Dohrmann. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites // *Applied Clay Science,* 34, pp. 2-13 (2006).
[8] M.G. Neumann, C.C. Schmitt, F. Gessner. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes II: Thionine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites // *Journal of Colloid and Interface Science*, 177, pp. 495-501 (1996).
[9] N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda, M. Ogawa. Adsorbtion and aggregation of cationic cyanine dye on layered clay minerals // *Applied Clay Science,* 16, pp. 161-170 (2000).
[10] F. López Arbeloa, R. Chaudhuri, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa. Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite Aqueous Suspension // *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, pp. 281-287 (2002).
[11] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspension // *Journal of Colloid and Interface Science,* 187, pp. 105-112 (1997).
[12] А.А. Годовиков. *Минералогия*. Недра, М. 272 с. (1975).

A.O. Shyichuk, H.O. Sirenko

Alternations in Spectra of Cationic Dye Basic Blue 41 Adsorbed on Alumosilicate Minerals

Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

This article is dedicated to alternations in spectra of cationic dye Basic Blue 41 adsorbed on alumosilicates. Nine sorbents have been studied: bentonite, montmorillonite, kaolinite, fuller's earth, infusorial earth, aluminium silicate, acid-surfaced and basic-surfaced Aluminum oxides, silica gel. The dye adsorbed on particles of fuller's earth, bentonite, montmorillonite and aluminium silicate has obviously different color. Other minerals are worse adsorbents and they do not cause noticeable color changes.

Key words: abcorption, chay, bentonite, montmorillonite, kaoline, fuller's, earth, aluminum silicate, aluminum oxide, silica gel, Basic Blue 41.