

УДК 541.65

А.О. Шийчук, Г.О. Сіренко

## Спектральні зміни при адсорбції барвника basic blue 41 на поверхні алюмосилікатів

*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 кислотою 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, силікат алюмінію, оксид алюмінію, силікагель, барвник Basic blue 41.

A.O. Shyichuk, H.O.Sirenko

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

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian 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 Aluminium 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:** adsorption, clay, bentonite, montmorillonite, kaolin, fuller's earth, aluminum silicate, aluminum oxide, silica gel, Basic blue 41.

*Стаття постуила до редакції 15.05.2008; прийнята до друку 18.09.2008.*

### Вступ

У науковій 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 [5], в тому числі і з різними монтморилонітами [5-7]. У статтях [7,9] досліджено властивості тіоніну (гомологічного попередника метиленового синього), сорбованого на поверхні смектитів.

Можливо застосувати явище зміни забарвлення метиленового синього для оцінки густини поверхневого заряду наночастинок глин з класу смектитів [8]. Досліджено адсорбцію і взаємодію барвника псевдоізоціаніну з синтетичними натрієвими смектитами [10].

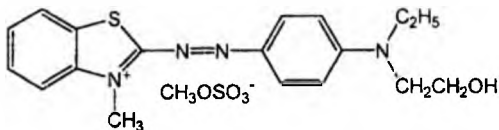
Дані про спектральні зміни барвників класу родаміни на монтморилоніті і сепіоліті представлено в роботах [11,12]. Менш дослідженими є зміни в спектрі поглинання барвника катіонового синього 41 (Basic Blue 41), адсорбованого на алюмосилікатних поверхнях,

таких як монтморилоніт, бентоніт і перліт [2] тощо.

У попередній роботі [1] було виявлено, що барвник катіонний синій 41 суттєво змінює колір при адсорбції на бентоніті. Натомість, при адсорбції на каоліні зміни були менш помітні. У даній роботі досліджено ряд речовин, близьких до класу глин, а саме силіцій оксид та алюміній оксиди з кислотою та основою поверхнями, які є формальними „складовими“ глин, алюміній силікат, монтморилоніт, фулерова земля, інфузорна земля, а також бентоніт та каолін, для виявлення впливу їх структури на спектральні характеристики адсорбованих молекул барвника Basic blue 41.

### III. Експериментальна частина

Катіонний барвник С.І. Basic Blue 41 (далі – барвник) має таку структурну формулу:



Технічний барвник (Boruta Kolor, Польща) використано без додаткового очищення. В якості сорбентів використано технічні глинопорошки: бентоніт (ВАТ «Завод утяжелителей», Константи́нівка, Україна [а]) і каолін (марка КОМ, Surmin-Kaolin, Польща [б]), а також сорбенти хроматографічного призначення: монтморилоніт (марка К-10, Aldrich), фулерова 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 кислотою поверхнею (WSR, Польща), алюміній оксид з основою поверхнею (тип Т, 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 рівновагової 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 кювету 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.

### IV. Результати і обговорення

Досліджені суспензії візуально відрізнялись за забарвленням осаду і розчину над осадом – порівняно з базовим розчином барвника, який мав інтенсивне сине забарвлення. Найбільш помітні 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 із сорбованим барвником (фіолетового кольору) випали в осад, а розчини зберегли сине забарвлення (більш насичене у випадку каоліну і слабке у випадку силікату алюмінію). У суспензіях інфузорної землі, оксидів алюмінію з кислотою і основою поверхнями та силікагелю видимих змін кольору не спостерігалось – і осади частинок сорбентів, і самі розчини були забарвленими в інтенсивний синій колір. Відповідні зміни спостерігали також у спектрах досліджених розчинів і суспензій (рис. 1-3).

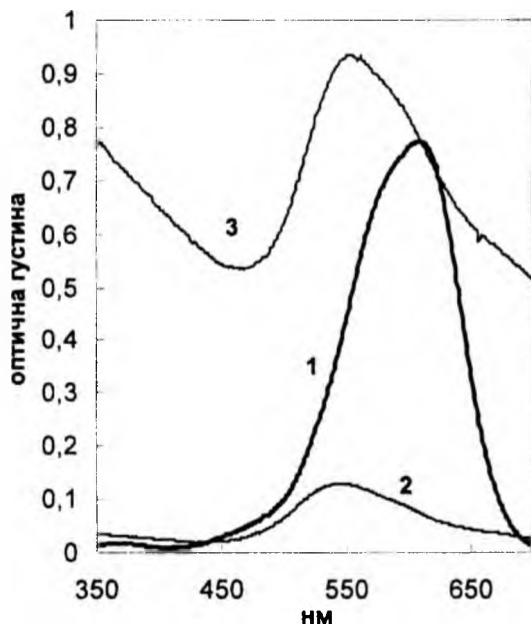


Рис. 1. Спектри поглинання  $3 \cdot 10^{-5}$  М розчину барвника (1), відстоюної (2) і збовтаної (3) суспензій бентоніту.

Найбільші відмінності від базового розчину барвника зареєстровано у спектрах розчину над відстоюним осадом бентоніту і збовтаної суспензії бентоніту (рис.1). Поорівняно 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 в ділянці 350 – 450 нм, які виникають внаслідок розсіювання на дрібних частинках колоїдних розчинів. Цілком закономірно, ця смуга є більш інтенсивною у спектрі збовтаної проби (рис.1). У спектрі відстояної проби ця смуга має значно меншу інтенсивність поглинання, тобто завдяки в ній присутності, але залишаються лише дуже дрібні частинки. Зареєстровані спектральні зміни свідчать про те, що бентоніт утворює стійку завись 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 явище зміни забарвлення барвника Basic Blue 41 внаслідок сорбції на поверхні бентоніту.

Серед інших досліджених сорбентів у чотирьох випадках візуально спостерігались явні відмінності 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 в концентрації, втричі меншій від концентрації базового розчину (лінія 1 на рис. 2 – пік при 610 нм). Це однозначно свідчить про наявність в розчині неадсорбованого барвника.

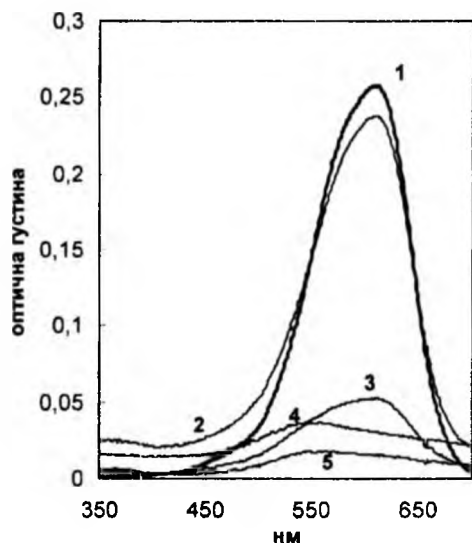


Рис. 2. Спектр поглинання  $1 \cdot 10^{-5}$  М розчину барвника (1) і спектри поглинання відстояних суспензій: каоліну (2), силікату алюмінію (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

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).

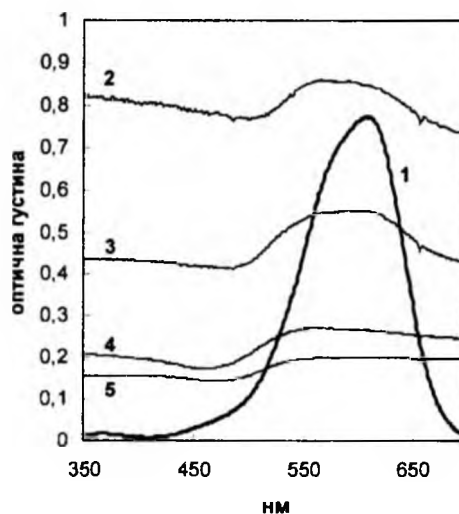


Рис. 3. Спектр поглинання  $3 \cdot 10^{-5}$  М розчину барвника (1) і спектри поглинання збовтаних суспензій: каоліну (2), алюміній силікату (3), фуллерової землі (4), монтморилоніту (5).

Такий спектр свідчить про присутність у збовтаній суспензії частинок каоліну із сорбованим барвником, який змінив колір (552 нм), а також несорбованого барвника (610 нм). Інакше кажучи, кількість каоліну в суспензії була недостатньою для рівновагової 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 подібні результати. В обох випадках зареєстровано доволі розмиті піки, однак добре видно їх зміщення відносно спектра барвника. Менше поглинання в короткохвильовій ділянці свідчить, що вказані зависі містять більші частинки і є малостійкими. Цікаво, що автори [1] отримали протилежні результати: зависі монтморилоніту виявляли більшу стійкість, ніж зависі, утворені бентонітом. Такі відмінності можна пояснити значним розмаїттям представників цього класу глини (сметитів). 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 кислотою 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. В спектрах розчинів над осадами вказаних сорбентів також не виявлено значних відмінностей від спектру чистого барвника (рис.4). Деяке зміщення графіків по вертикалі може бути пов'язане з присутністю колоїдних частинок сорбента, які не осідають під дією сили тяжіння.

## Висновки

1. Перевірено дані про зміну кольору ВВ41 при його сорбції глинами.
2. Встановлено можливість використання ВВ41 для розрізнення каоліну і бентоніту.
3. Досліджено на предмет згадуваного явища ряд сорбентів.
4. Встановлено, що барвник змінює колір, сорбуючись на поверхні частинок глини, які утворюють завязь, так як глини не є розчинними в воді.

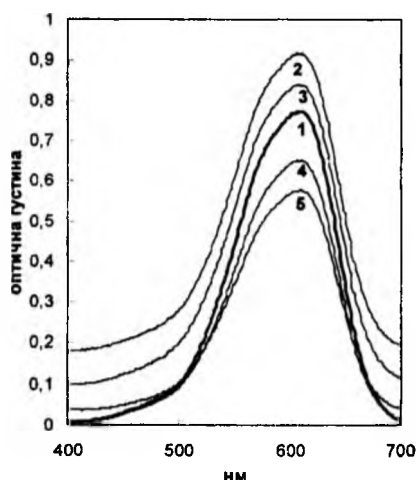


Рис. 4. Спектри поглинання  $1 \cdot 10^{-5}$  М розчину барвника (1) і відстояних суспензій: оксиду алюмінію з основною поверхнею (2), інфузорної землі (3), оксиду алюмінію з кислою поверхнею (4) та силікагелю (5).

## Література

1. Шийчук А.О. Спектральні зміни під час адсорбції барвника Basic Blue 41 на поверхні частинок каоліну і бентоніту// Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. – 2008. – Вип. V. – С. 28-30.
2. Rouliа M., Vassiliadis A.A. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents// Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – 291. – P. 37 – 44.
3. Stathatos E., Petrova T., Lianos P. Study of the Efficiency of Visible-Light Photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on Pure and Doped Mesoporous Titania Films. Langmuir. – 2001. – 17. – P.5025-5030.
4. Jacobs K. Y., Schoonheydt R. A. Time Dependence of the Spectra of Methylene Blue-Clay Mineral Suspensions. Langmuir. 2001. – 17. – P. 5150-5155.
5. Czimerová A., Jankovič L., Bujdák J. Effect of the exchangeable cations of the spectral properties of methylene blue in clay dispersions// Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – 274. – P. 126-132.
6. Neumann M. G., Gessner F., Schmitt C. C., Sartori R. 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. – 2002. – 255. – P.254-259.
7. Czimerová A., Bujdák J., Gáplovský A. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion// Colloids and Surfaces.A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – 243. – P. 89-96.
8. Czimerová A., Bujdák J., Dohrmann R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites// Applied Clay Science. – 2006. – 34. – P. 2-13.
9. Neumann M. G., Schmitt C. C., Gessner F. 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. – 1996. – 177. – P.495-501.
10. Miyamoto N., Kawai R., Kuroda K., Ogawa M. Adsorption and aggregation of cationic cyanine dye on layered clay minerals// Applied Clay Science. – 2000. – 16. – P.161-170.
11. López Arbeloa F., Chaudhuri R., Arbeloa López T., López Arbeloa I. Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite Aqueous Suspension// Journal of Colloid and Interface Science. 2002. – 246. – P.281-287.
12. López Arbeloa F., López Arbeloa T., López Arbeloa I. Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspension// Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – 187. – P.105-112.

**Шийчук А.О.** – студент IV курсу, кафедра теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

### Рецензент

**Лучкевич Є.Р.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.