

## **ВЗАЄМОДІЯ 2-НІТРОФЕНОЛУ З ОКИСНЕНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Бричка С.Я.<sup>1</sup>, Бондаренко Б.І.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Інститут газу НАН України, відділ термохімічних процесів та нанотехнологій, м Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра промислової фармації, м Київ, Україна

---

**Вивчено адсорбцію 2-нітрофенолу з водних розчинів, отриманими багат шаровими вуглецевими нанотрубками (БВНТ). Вивчено залежність адсорбції 2-нітрофенолу від часу адсорбції, концентрації розчину і рН середовища. Досліджено вплив поверхневих функціональних груп на адсорбцію. Встановлено, що ізотерми адсорбції 2-нітрофенолу можна описати за допомогою рівняння Ленгмюра. Залежність Тьомкіна можна використовувати для опису сильної взаємодії адсорбент-адсорбат між поверхневими функціональними групами і 2-нітрофенолом.**

---

**Ключові слова:** 2-нітрофенол, окиснені вуглецеві нанотрубки, адсорбція.

## **INTERACTION OF 2-NITROPHENOL WITH OXIDIZED CARBON NANOTUBES**

**Brychka S.Ya.<sup>1</sup>, Bondarenko B.I.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>The Gas Institute of the NAS of Ukraine, Department of Thermochemical Processes and Nanotechnologies, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Kyiv, Ukraine

---

**The adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions by the obtained multilayer carbon nanotubes (MCNT) was studied. The dependence of 2-nitrophenol adsorption on adsorption time, solution concentration and pH of the medium was studied. The influence of surface functional groups on adsorption has been studied. It is established that the adsorption isotherms of 2-nitrophenol can be described using the Langmuir equation. The Tyomkin dependence can be used to describe the strong adsorbent-adsorbate interaction between surface functional groups and 2-nitrophenol.**

---

**Keywords:** 2-nitrophenol, oxidized carbon nanotubes, adsorption.

Відходи промислових підприємств забруднюють атмосферу і водне середовище. Токсичні речовини мають канцерогенну і мутагенну дію на організм і викликати різні захворювання [1, 2]. Похідні фенолу використовують в якості сировини для отримання смол, лікарських препаратів, барвників, гербіцидів, інсектицидів та ін. [3]. Фенол і 2-нітрофенол входять до складу стічних вод нафтохімічних промислових підприємств. Похідні фенолу є основними відходами, які викидають нафтопереробні, коксові, сталеливарні заводи, а також заводи, які синтезують гербіциди та інсектициди [4].

На сьогоднішній день актуальна проблема пошуку різних методів очищення стічних вод від розчинених в них фенолів. Відомо багато методів очищення з великою кількістю обмежень. До основних методів очищення ставляться каталітичне окислення киснем повітря у водному середовищі, біологічна деградація, адсорбція, УФ-окислення та інше. Адсорбція сорбентами є найбільш ефективним способом глибокого очищення стічних вод. Адсорбційні методи використовують для зниження вмісту органічних і неорганічних відходів в стоках промислових підприємств та ґрунтових водах [5]. В якості активного адсорбенту широко використовують активоване вугілля та інші вуглецеві матеріали. Активоване вугілля має велику площу поверхні, мікропористу структуру, високу адсорбційну ємність, високу чистоту і невисоку вартість. Активоване вугілля є найбільш доступним адсорбентом і широко використовується для очищення води від органічних сполук [6, 7].

Висока питома поверхня вуглецевих нанотрубок, яка досягає 1500 м<sup>2</sup>/г, дає можливість використовувати їх в якості адсорбентів газів [8], іонів металів [9, 10] і органічних сполук [11, 12]. Також, авторами в роботі [13] було встановлено, що вуглецеві нанотрубки більш адсорбційно-активні по відношенню до вищих діоксинів, ніж активоване вугілля. Вивчено взаємодію 1,2-дихлорбензола з БВНТ. Нанотрубки проявили високу адсорбційну активність в широкому

діапазоні рН [14, 15]. В роботі [16] адсорбували сполуки фенолу вуглецевими нанотрубками. Автори вивчали взаємний вплив бензольного ядра і ОН-груп полярної ароматичної структури нанотрубок. Встановлено зменшення адсорбції похідних фенолу в ряду сполук, що містять нітрогрупу > хлор > метильну групу [17]. В роботі [18] багат шарові вуглецеві нанотрубки модифікували азотною кислотою і аміаком. Модифіковані нанотрубки використовували для адсорбції хлорфенолів. Автори встановили, що обробка  $\text{HNO}_3$  призводить до зменшення, а обробка аміаком – до збільшення адсорбційної активності БВНТ по відношенню до хлорфенолів.

**Мета дослідження:** вивчення залежності адсорбції 2-нітрофенолу від концентрації розчиненої речовини, часу контакту, рН розчину і кількості адсорбенту.

### **Матеріали і методи дослідження.**

#### *Синтез багат шарових вуглецевих нанотрубок.*

Нанотрубки синтезували методом каталітичного піролізу [19]. Синтезований матеріал, з метою отримання чистих БВНТ і видалення наночастинок каталізатора, розчиняли в 18% розчині  $\text{HCl}$  приблизно протягом 16 год при кімнатній температурі. Далі зразки промивали дистильованою водою до повної нейтралізації кислоти. Доочищали зразки обробкою 6 М розчином азотної кислоти протягом 3 год при  $70^\circ\text{C}$ . Потім зразки знову промивали водою і висушували при  $120^\circ\text{C}$ . Для очищення від аморфного вуглецю зразки поміщали в піч і прожарювали 30 хв при  $400^\circ\text{C}$ .

#### *Синтез модифікованих нанотрубок Мунте- $\text{COOH}$ .*

Нанотрубки модифікували ультразвуковою обробкою в кислому середовищі, що складається з суміші сірчаної та азотної кислот в співвідношенні 3:1 протягом 3 год. Далі модифіковані нанотрубки промивали деіонізованою водою до досягнення розчином значення рН близько 7. Після цього суміш фільтрували і висушували при  $120^\circ\text{C}$ . Модифікували нанотрубки з метою хемосорбції кисню на поверхні БВНТ- $\text{COOH}$ .

### *Встановлення хімічної будови і властивостей синтезованих зразків.*

Структуру зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Далі зразки БВНТ та БВНТ-СООН були дисперговані в ізопропанолі для вивчення їх будови методом трансмісійної електронної мікроскопії (TEM). Питому поверхню, обсяг пор і розподіл пор за розмірами визначали по низькотемпературній адсорбції-десорбції азоту при 77 К ASAP-2010 Micromeritics Corporation GA. Перед дослідженням зразки дегазували всю ніч при температурі 350°C і тиску близько 1 кПа. Розподіл пор за розмірами визначали методом Баррета-Джойнер-Халенди (БДХ). Методом ІЧ-Фур'є спектроскопії (ІЧ-Фур'є спектрометр Bruker Equinox) вивчали структуру поверхні і хімічні зв'язки на поверхні нанотрубок в діапазоні частот 4000-400 см<sup>-1</sup>. Методом титрування по Боєма [20] визначали кількість функціональних карбоксильних груп на поверхні БВНТ-СООН. Модифіковані нанотрубки масою 0,2 г дисперговані в 50 мл деіонізованої води. До суспензії додавали 10 мл 0,1 М розчинів гідроксиду натрію, бікарбонату натрію і карбонату натрію і перемішували в герметичній посудині протягом 48 год. Потім суспензію відфільтрували. До 20 мл фільтрату додали 15 мл 0,1 М розчину соляної кислоти, далі розчини титрували 0,1 М розчином гідроксиду натрію методом зворотного титрування за допомогою потенціометричного титратора до рН=7.

### *Адсорбція 2-нітрофенолу.*

Провели серію адсорбційних експериментів. У скляних судинах, об'ємом 250 мл, поміщали по 0,1 г зразків нанотрубок і додавали по 100 мл розчинів 2-нітрофенолу. Розчини перемішували при 25°C протягом 12 год до досягнення адсорбційної рівноваги. Через різні проміжки часу для визначення кінетичних параметрів адсорбції відбирали проби об'ємом по 3 мл. Пробу фільтрували і визначали концентрацію 2-нітрофенолу у фільтраті методом високоефективної рідинної хроматографії (model LC9A; Shimadzu, Kyoto, Japan).

Кількість адсорбованого 2-нітрофенолу на БВНТ та БВНТ-СООН розраховували за рівнянням:

$$a_p = \frac{(C_0 - C_p) \times V}{m}, \quad (1)$$

де  $a_p$  – кількість 2-нітрофенолу, адсорбованого БВНТ (мг/г);  
 $C_0$  – початкова концентрація водного розчину адсорбата (мг/мл);  
 $C_p$  – рівноважна концентрація 2-нітрофенолу (мг/мл);  
 $V$  – об'єм розчину адсорбата (мл);  
 $m$  – маса наважки БВНТ.

Кінетичні моделі використовуються з метою вивчення і контролю швидкості адсорбції. Кінетика адсорбції була вивчена за допомогою моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядку і моделі Єловича.

*Модель псевдо-першого порядку або рівняння Лагергрена.*

Рівняння Лагергрена широко використовується [21] для опису адсорбції з розчину. Модель псевдо-першого порядку можна записати у вигляді:

$$\log(a_p - a_t) = \log(a_p) - \frac{Kt}{2,303}, \quad (2)$$

де  $a_p$  – рівноважна кількість адсорбата (мг/г);  
 $a_t$  – кількість адсорбованого 2-нітрофенолу нанотрубками за час  $t$  (мг/г);  
 $K$  – кінетична постійна адсорбції псевдо-першого порядку (хв<sup>-1</sup>).

*Модель псевдо-другого порядку*

Рівняння псевдо-другого порядку [22] можна висловити:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k'a_p^2} + \frac{1}{a_p}t, \quad (3)$$

де  $a_p$  – рівноважна кількість адсорбата (мг/г);  
 $a_t$  – кількість адсорбованого 2-нітрофенолу нанотрубками за час  $t$  (мг/г);  
 $k'$  - константа псевдо-другого порядку швидкості адсорбції (г/(мг·хв)).

Якщо кінетичне рівняння другого порядку може бути застосовано, тоді

залежність  $t/a$  від  $t$  матиме лінійний характер.  $a_p$  і  $k'$  можна визначити з нахилу і точки перетину графіка.

#### *Модель Єловича.*

Рівняння Єловича може бути застосовано до активованої адсорбції. В роботі [23] використовували модель Єлович для опису адсорбції CO на MnO<sub>2</sub>. Рівняння також застосовували для опису процесів адсорбції забруднюючих речовин з водних розчинів [24]. Модель Єловича можна записати у вигляді:

$$\frac{da_t}{dt} = a \exp(-ba_t). \quad (4)$$

Після інтегрування з граничними умовами  $a_t=a_t$  при  $t=t$  і  $a_t=0$  при  $t=0$  рівняння (4) записують у вигляді:

$$a_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0), \quad (5)$$

де  $a$  – початкова швидкість адсорбції (мг/(г·хв));

параметр  $1/b$  (мг/г) пов'язаний з кількістю місць доступних для адсорбції.

При цьому  $t_0=1/ab$ . Якщо  $t \gg t_0$  то рівняння (5) можна виразити у вигляді:

$$a_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t). \quad (6)$$

Якщо рівняння (6) може бути застосовано, то залежність  $a_t$  от  $\ln(t)$  матиме прямолінійний характер.

Справедливість цих трьох моделей перевіряли при вивченні кінетики адсорбції при різних початкових концентраціях адсорбата.

#### *Моделювання ізотерми адсорбції.*

Вивчення рівноваги адсорбції дає інформацію про адсорбційної здатності адсорбенту. Ізотерма адсорбції характеризується певними постійними значеннями, що виражають поверхневі властивості і спорідненість адсорбенту, які можуть бути використані для порівняння адсорбційної потужності

адсорбенту по відношенню до різних забруднюючих речовин. Для опису експериментальних даних ізотерм адсорбції можна використовувати математичне моделювання. Рівняння Фрейндліха, Ленгмюра і Тьомкіна використовували для аналізу ізотерм адсорбції.

*Рівняння Фрейндліха.*

Емпіричне рівняння Фрейндліха описує процес сорбції на гетерогенній поверхні за механізмом багат шарової адсорбції [25]. Модель Фрейндліха записують у вигляді:

$$a_p = k_f C_p^{1/n}, \quad (7)$$

де  $a_p$  – кількість розчиненої речовини, адсорбованого на одиницю маси адсорбенту (мг/г);

$C_p$  – рівноважна концентрація (моль/л);

$k_f$  – константа, яка вказує на відносну адсорбційну здатність адсорбенту (мг/г(мг/л)<sup>n</sup>);

1/n – постійна, що характеризує інтенсивність адсорбції.

Лінеаризоване форма рівняння Фрейндліха:

$$\ln a_p = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_p. \quad (8)$$

Значення  $k_f$  і  $n$  можна розрахувати з графіка залежності  $a_p$  від  $C_p$ .

*Рівняння Ленгмюра.*

Модель Ленгмюра [26] враховує рівномірний розподіл енергії адсорбції на поверхні, також, те, що не відбувається трансміграції адсорбата в площині поверхні. Рівняння Ленгмюра можна записати у вигляді:

$$a_p = \frac{a_m b C_p}{1 + b C_p}, \quad (9)$$

або

$$\frac{C_p}{a_p} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} C_p, \quad (10)$$

де  $a_p$  – кількість розчиненої речовини, адсорбованого на одиницю маси адсорбенту (мг/г);

$C_p$  – рівноважна концентрація (мг/л);

$a_m$  – гранична величина адсорбції, відповідна повного мономолекулярному покриттю адсорбенту (мг/г);

$b$  константа адсорбційної рівноваги.

У модель Ленгмюра адсорбція локалізована, всі активні ділянки на поверхні мають близькі енергії, ніякої взаємодії між адсорбованими молекулами не існує. Кожен центр адсорбції взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату, при цьому молекули адсорбата не переміщуються по поверхні.

*Рівняння Тьомкіна.*

У моделі Тьомкіна [27] враховуються взаємодії, адсорбент-адсорбат, теплота адсорбції зменшується лінійно зі збільшенням покриття поверхні. Розподіл енергій зв'язку рівномірний, до деякого максимуму. Рівняння Тьомкіна записують так:

$$a_p = k_1 \ln(k_2) + k_1 \ln(C_p) \quad (11)$$

де  $k_1$  відноситься до теплоті адсорбції (л/г);

$k_2$  безрозмірна константа ізотерми Тьомкіна.

Параметри Тьомкіна ( $k_1$  і  $k_2$ ) може бути визначено з лінійних графіків  $a_p$  і  $\ln(C_p)$ .

## **Результати дослідження.**

*Властивості адсорбентів.*

Синтезовані БВНТ з діаметрами в діапазоні від 10 до 50 нм, довжиною від 1 до 3 мкм. СЕМ і ТЕМ зображення БВНТ та БВНТ-СООН представлені на рисунку 1.



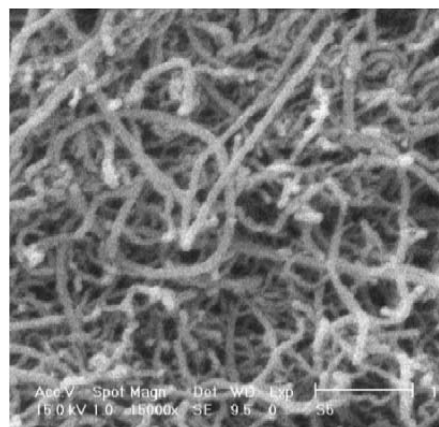
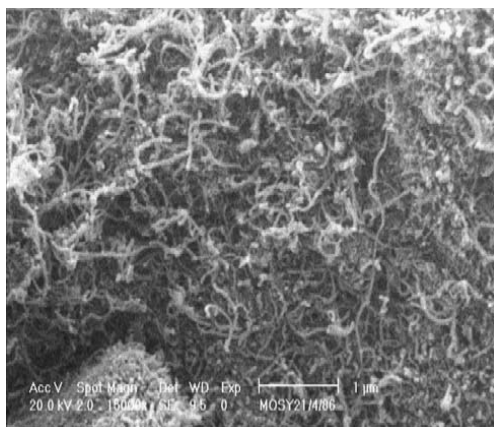


Рисунок 1. СЕМ зображення БВНТ-СООН.

На ІЧ-спектрах окиснених БВНТ є піки 1701 і 1187  $\text{cm}^{-1}$ , відповідний валентним коливанням груп карбоксильної С=О та С–О. Пік близько 1570  $\text{cm}^{-1}$  відповідає ізольованим С=C зв'язкам БВНТ [28].

Титруванням за методом Боєма визначили кількість карбоксильних груп в зразках БВНТ-СООН – 3,5 ммоль/г. Питому поверхню, середній діаметр пор і сумарний обсяг пор адсорбентів розраховані по адсорбції азоту і представлені в таблиці 1. Процес функціоналізації змінює фізичні властивості вуглецевих нанотрубок, змінюється величина питомої поверхні і розподіл пор за розмірами.

Таблиця 1. Адсорбційні характеристики вихідних і окиснених БВНТ.

Адсорбент	Питома поверхня по методу БЕТ, $\text{m}^2/\text{г}$	Середній діаметр пор за методом БЕТ, нм	Питома поверхня по методу БДХ, $\text{m}^2/\text{г}$	Середній діаметр пор за методом БДХ, нм	Сумарний обсяг пор за методом БДХ, $\text{cm}^3/\text{г}$
БВНТ	130,52	12,79	171,74	12,57	0,54
БВНТ-СООН	197,83	10,87	250,02	11,00	0,69

Питома поверхня збільшилася з 130,52 до 197,83  $\text{m}^2/\text{г}$  і від 171,74 до 250,02  $\text{m}^2/\text{г}$  за методами БЕТ і БДХ відповідно. За методу БДХ загальний обсяг пор збільшується з 0,54 до 0,69  $\text{cm}^3/\text{г}$  після функціоналізації. З іншого боку, середній діаметр пор БВНТ зменшується.

### *Залежність адсорбції 2-нітрофенолу від рН середовища.*

При рідкофазній адсорбції адсорбційна ємність вуглецевих нанотрубок по відношенню до ароматичних сполук залежить від ряду факторів, таких як фізична природа адсорбенту (пориста структура, чистота, наявність поверхневих функціональних груп і методу отримання), природи адсорбата (його розчинності,  $pK_a$ , наявності функціональних груп, полярності, відносної молекулярної маси, розміру) і властивостей розчину (рН, іонна сила, концентрація адсорбата, наявність кисню).

В роботі [29] автори допустили, що між похідних фенолу і вуглецевої поверхнею існують такі взаємодії: утворення донорно-акцепторних зв'язків між бензольним кільцем і поверхневим киснем, наприклад, що входить до складу карбонільних груп, дисперсійні взаємодії між ароматичним кільцем похідних фенолу і  $\pi$ -електронами графітової поверхні нанотрубок, а також електростатичне тяжіння і відштовхування іонізованих сполук фенолу і зарядженої поверхні.

Вплив рН на адсорбцію 2-нітрофенолу багаточисельними вуглецевими нанотрубками представлено на рисунку 2. Розраховано кількість адсорбованого 2-нітрофенолу після настання рівноваги. Концентрація 2-нітрофенолу становила нижче 120 мг/л при зміні рН від 4 до 11. Експериментальні дані адсорбції свідчать про те, що при рН вище 8 зменшується адсорбція 2-нітрофенолу.

Адсорбційні властивості поверхні вуглецю можуть змінюватися в залежності від величини рН розчину. Якщо процес адсорбції проходить в небуферних розчинах, майже нейтральних або слабкокислих, усі три типи вищеописаних взаємодій поверхні БВНТ можуть протікати одночасно. Дисперсійні взаємодії є переважаючими при низьких значеннях ( $pH \leq 3$ ). У цих умовах, чим більше полярність поверхні вуглецю, тим нижче адсорбційна здатність по відношенню до похідних фенолу. Може відбуватися конкурентна адсорбція води і 2-нітрофенолу.

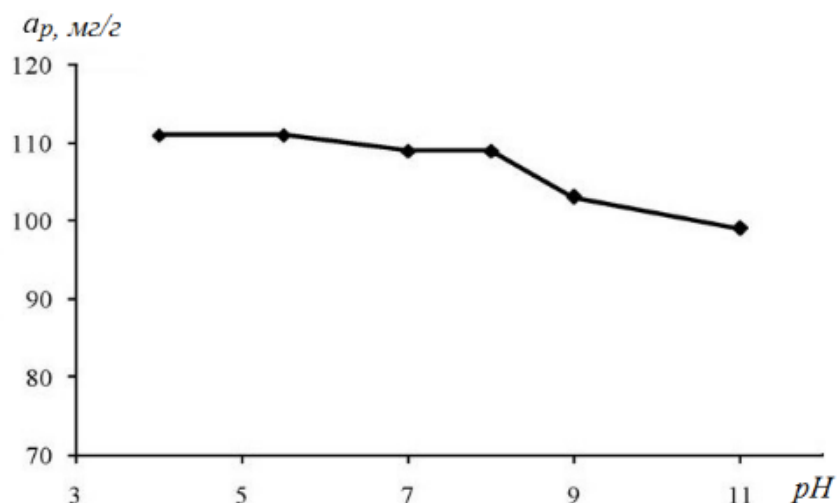


Рисунок 2. Залежність адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ від рН середовища.

Сполуки фенолу дисоціюють, утворюючи фенолят-аніони при значеннях  $\text{pH} > 8$  (для 2-нітрофенолу при  $25^\circ\text{C}$   $\text{pK}_a = 7,23$  [30]), в той час як поверхня електронейтральна або негативно заряджена. Електростатичне відштовхування однойменно заряджених похідних фенолу і вуглецевої поверхні знижує адсорбцію. Крім того, утворення сильних зв'язків фенолят-аніони-вода перешкоджає протіканню процесу адсорбції [31].

*Залежність адсорбції від властивостей адсорбентів.*

В роботі [32] дослідники, показали, що адсорбція сполук фенолу залежить від пористості і наявності функціональних груп на поверхні адсорбенту. Згідно з даними таблиці 1, процес кислотної обробки змінить фізичні властивості вуглецевих нанотрубок. Розміри пор (2-3 нм) і величина питомої поверхні БВНТ збільшуються після окиснення. Ймовірно, похідні фенолу адсорбуються за механізмами « $\pi$ - $\pi$ -перекривання» і «донорно-акцепторна взаємодія». Карбоксильні групи БВНТ перерозподіляють електронну щільність на вуглецевої поверхні таким чином, що відбувається ослаблення  $\pi$ - $\pi$  дисперсійних взаємодій між бензольні ядром 2-нітрофенолу і поверхнею нанотрубок. При низьких початкових концентраціях адсорбата, спостерігали незначну зміну в величини адсорбції для зразків БВНТ та БВНТ-СООН (рис. 3 і 4).

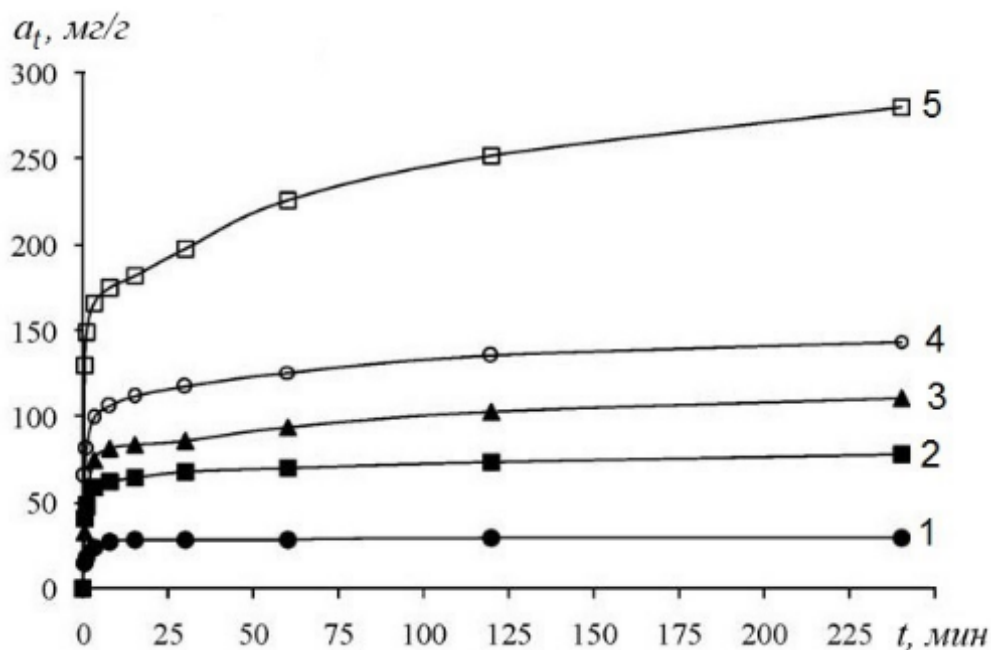


Рисунок 3. Залежність адсорбції 2-нітрофенолу від часу контакту з БВНТ при 25°C при початкових концентраціях розчину: 1 – 30 мг/л, 2 – 85 мг/л, 3 – 120 мг/л, 4 – 160 мг/л і 5 – 310 мг/л.

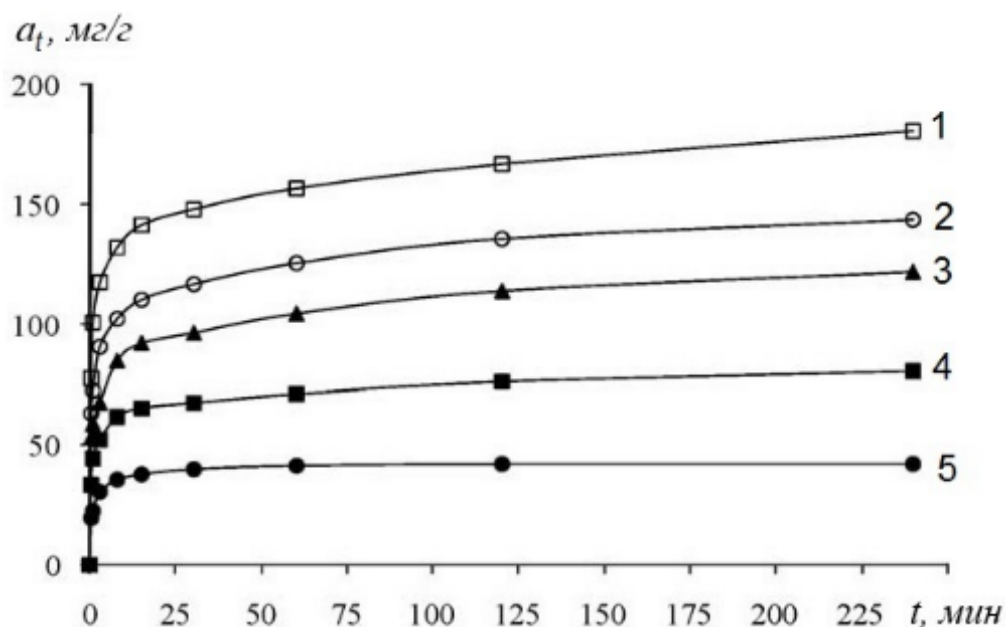


Рисунок 4. Залежність адсорбції 2-нітрофенолу від часу контакту з БВНТ-СООН при 25°C при початкових концентраціях розчину: 1 – 45 мг/л, 2 – 85 мг/л, 3 – 130 мг/л, 4 – 160 мг/л і 5 – 310 мг/л.

Однак, дослідниками в роботі [3], показано, що для зразків БВНТ-СООН при високих початкових концентраціях адсорбата на адсорбцію впливають не величина питомої поверхні і об'єм пор, а хімічні властивості поверхні нанотрубок.

#### *Кінетика адсорбції.*

Динаміка адсорбції 2-нітрофенолу БВНТ та БВНТ-СООН вивчена при різних початкових концентраціях розчинів, результати представлені на рисунках 3 і 4. Адсорбція протікала швидко. Адсорбційна рівновага настала після 15 хв контакту нанотрубок з розчинами 2-нітрофенолу. Наприклад, при початковій концентрації розчиненої речовини 160 мг/л, поглинання 2-нітрофенолу нанотрубками 105,6 мг/л протягом 8 хв, що становило близько 73% від загального вмісту 2-нітрофенолу в розчині при адсорбційній рівновазі. Такі ж результати були отримані для адсорбції 2-нітрофенолу з БВНТ-СООН. В роботі [33] для досягнення рівноваги при адсорбції похідних фенолу на активованому вугіллі необхідно 7-20 год. Ймовірно, похідні фенолу на БВНТ та активованому вугіллі адсорбуються за різними механізмами, поверхня нанотрубок має більше простору доступного для адсорбції. Таким чином, БВНТ проявляють високу адсорбційну активність по відношенню до сполук фенолу [3].

Значення для адсорбції 2-нітрофенолу на неокиснених і окиснених багат шарових вуглецевих нанотрубках розраховані з кінетичних даних рисунків 3 і 4 і нанесені на графік залежності адсорбції від часу. Константи швидкості адсорбції псевдо-першого порядку були розраховані з ділянок графіків.

Параметри адсорбції, отримані за рівнянням псевдо-першого порядку ( $K$ ), за рівнянням псевдо-другого порядку ( $k'$  і  $AP$ ) і рівняння Єловича ( $a$  і  $b$ ) представлені в таблиці 2. Також розраховані відповідні коефіцієнти регресії ( $R^2$ ).

На рисунках 5 і 6 представлені графіки кінетичних моделей псевдо-другого порядку залежно  $t/AP$  від часу  $t$  для адсорбції на БВНТ та БВНТ-СООН

відповідно. Розраховані значення  $AP$  за допомогою моделі псевдо-другого порядку дуже близькі за значеннями до експериментально отриманим при різних початкових концентраціях 2-нітрофенолу. Коефіцієнт регресії між експериментальними і розрахунковими значеннями для рівняння швидкості другого порядку, який дорівнює одиниці, також вказує на можливість застосування рівняння для вивчення адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ та БВНТ- $COOH$ .

Згідно даних на основі коефіцієнтів регресії, модель Єловича також можна використовувати для опису кінетики адсорбції двох досліджуваних адсорбентів; проте, модель псевдо-першого порядку є більш точною, ніж рівняння Єловича. Таким чином, модель псевдо-першого порядку, є найбільш точною для використання при описі адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ та БВНТ- $COOH$ .

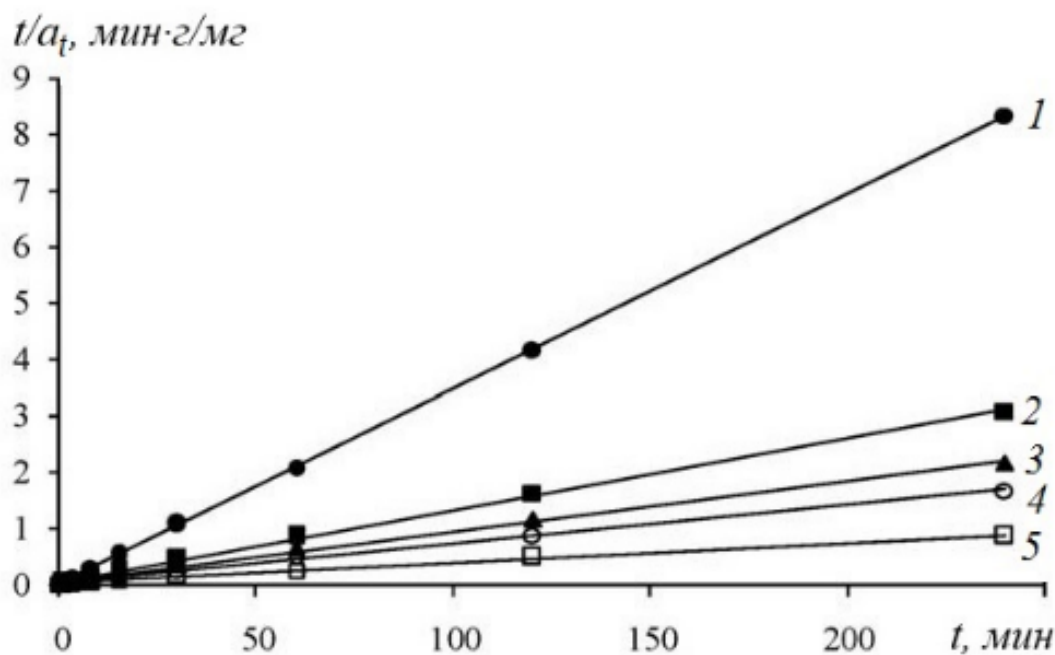


Рисунок 5. Застосування моделі псевдо-другого порядку (рівняння 3) до експериментальних даних, представлених на рисунку 3 для БВНТ.

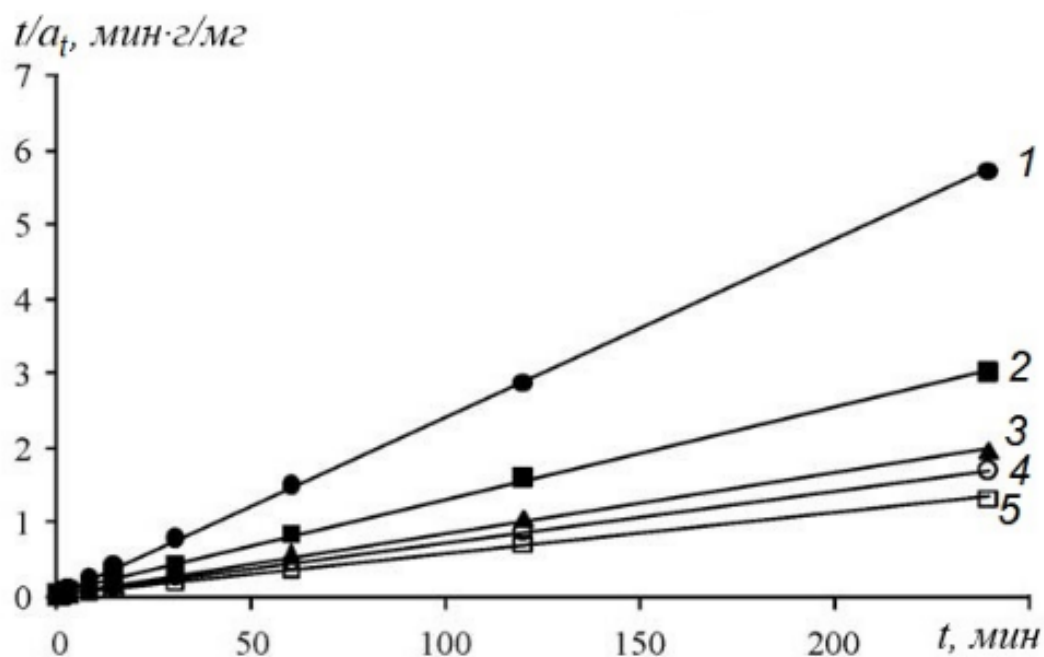


Рисунок 6. Застосування моделі псевдо-другого порядку (рівняння 3) до експериментальних даних, представлених на рисунку 4 для БВНТ-СООН.

#### Механізм адсорбції.

Для інтерпретації експериментальних даних, необхідно визначити швидкість адсорбції 2-нітрофенолу. Адсорбція органічних/неорганічних речовин пористим адсорбентом протікає в три послідовні етапи: (1) переміщення адсорбата на зовнішній поверхні адсорбенту; (2) переміщення адсорбата в порах адсорбенту, яке відбувається на зовнішній поверхні за винятком невеликих ділянок (дифузія частинок); (3) адсорбція адсорбата на зовнішній поверхні адсорбенту. Швидкість адсорбції визначають по останньому етапу [33].

Модель дифузії всередині часток заснована на теорії, запропонованої Вебером і Морісом [34]:

$$a_t = k_d t^{1/2} + \theta, \quad (12)$$

де  $k_d$  (мг/г·хв<sup>1/2</sup>) – постійна швидкості дифузії;

$\theta$  (мг/г) – константа, пов'язана з товщиною прикордонного шару.

Чим більше значення  $\theta$ , тим більший ефект прикордонного шару. Якщо

так званий графік Вебера-Морріса, залежність  $a_t$  від  $t^{1/2}$  має прямолінійний характер, то процес сорбції управляється тільки дифузією всередині часток. Якщо дані представлені кількома лінійними ділянками, то два або більше етапів впливають на процес сорбції. Перша гостра частина – адсорбція на зовнішній поверхні або миттєві стадії адсорбції. Друга частина – це поступовий перебіг стадій адсорбції, де швидкість дифузії обмежена. Моделі дифузійних ділянок представлені на рисунках 7 і 8. Показано, що процес адсорбції двоступеневий, поверхнева адсорбція і дифузія всередині часток. Перша лінійна ділянка показує ефект прикордонного шару, тобто поверхню адсорбції. Друга лінійна частина пов'язана з дифузією всередині часток і дифузією в порах БВНТ. З ділянки другої лінійної області визначали параметр швидкості  $k_d$ , який характеризує швидкість адсорбції в області, де швидкість дифузії в порах обмежується.

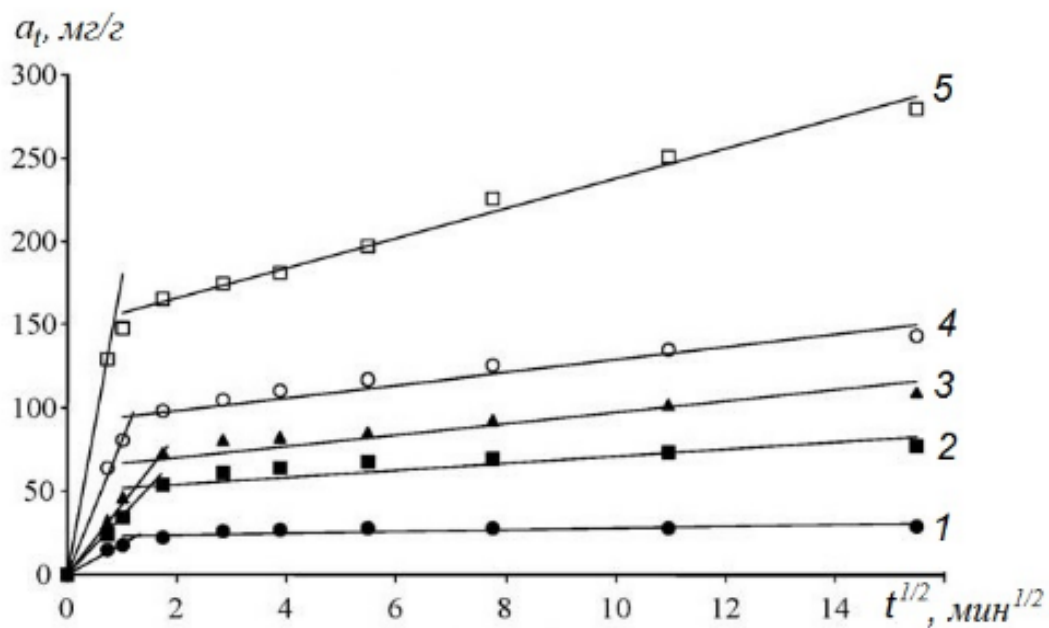


Рисунок 7. Аналіз моделі дифузії в процесі адсорбції 2-нітрофенолу БВНТ при 25°C (за даними рис. 5).



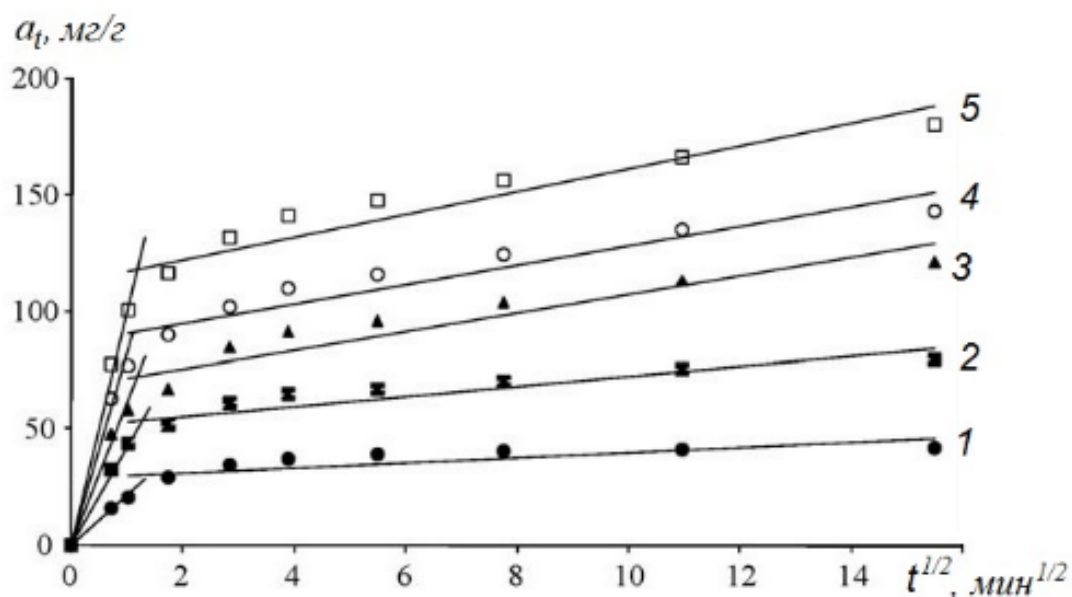


Рисунок 8. Аналіз моделі дифузії в процесі адсорбції 2-нітрофенолу Мунте-СООН при 25°C (за даними рис. 6).

Для визначення числа перенесення адсорбата визначають режим дифузії за рівнянням [35]:

$$\frac{a_t}{a_p} = K_m t^n, \quad (13)$$

де  $K_m$  – коефіцієнт взаємодії адсорбент-адсорбат;  
 $n$  – число перенесення.

Для визначення  $n$  та  $K_m$  графік залежності  $\log(a_t/a_p)$  від  $\log t$ . Ділянка для обчислення  $n$  та  $K_m$  була визначена з використанням прямого відрізка. Значення числа перенесення  $n$  були меншими 0,5. Значення  $n$  вказують на механізм дифузії. При  $n=0,5$  процес протікає за механізмом Фікіана, а якщо значення  $n=1$  модель Фікіана застосовувати не можна. Константа  $K_m$  залежить від властивостей адсорбентів при взаємодії з 2-нітрофенолу значення  $n<0,5$  для всіх проведених, тому на поверхні нанотрубок дифузії 2-нітрофенолу протікає за механізмом Фікіана.

### Ізотерми адсорбції.

Параметри, розраховані за рівнянням Фрейндліха, наведені в таблиці 2. На рисунках 9 і 10 представлені ізотерми адсорбції, розраховані і отримані в ході експериментів.

Таблиця 2. Константи, визначені за ізотермами адсорбції.

Адсорбент	$C_0$ , мг/л	За рівнянням Фрейндліха			За рівнянням Ленгмюра				За рівнянням Тьомкіна		
		$k_f$ , (мг/г) (мг/л) <sup>n</sup>	n	$R^2$	$a_m$ , мг/г	$\beta$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_1$ , л/г	$K_2$	$R^2$
БВНТ	30	12,453	1,86	0,93	476,19	0,0179	0,64	0,99	79,599	0,3001	0,93
	85						0,39				
	120						0,31				
	160						0,25				
	310						0,15				
БВНТ- СООН	45	23,152	1,34	0,98	256,41	0,0504	0,30	0,99	55,016	0,5219	0,99
	85						0,14				
	130						0,13				
	160						0,11				
	310						0,07				

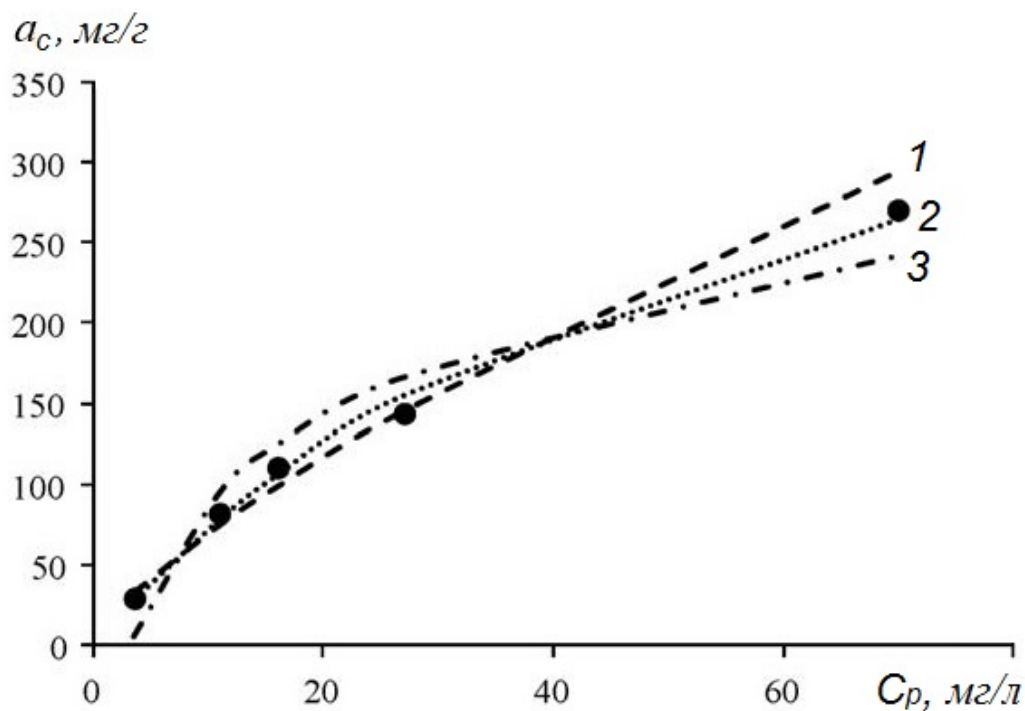


Рисунок 9. Ізотерми адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ: 1 – модель Фрейндліха; 2 – модель Ленгмюра; 3 – модель Тьомкіна.

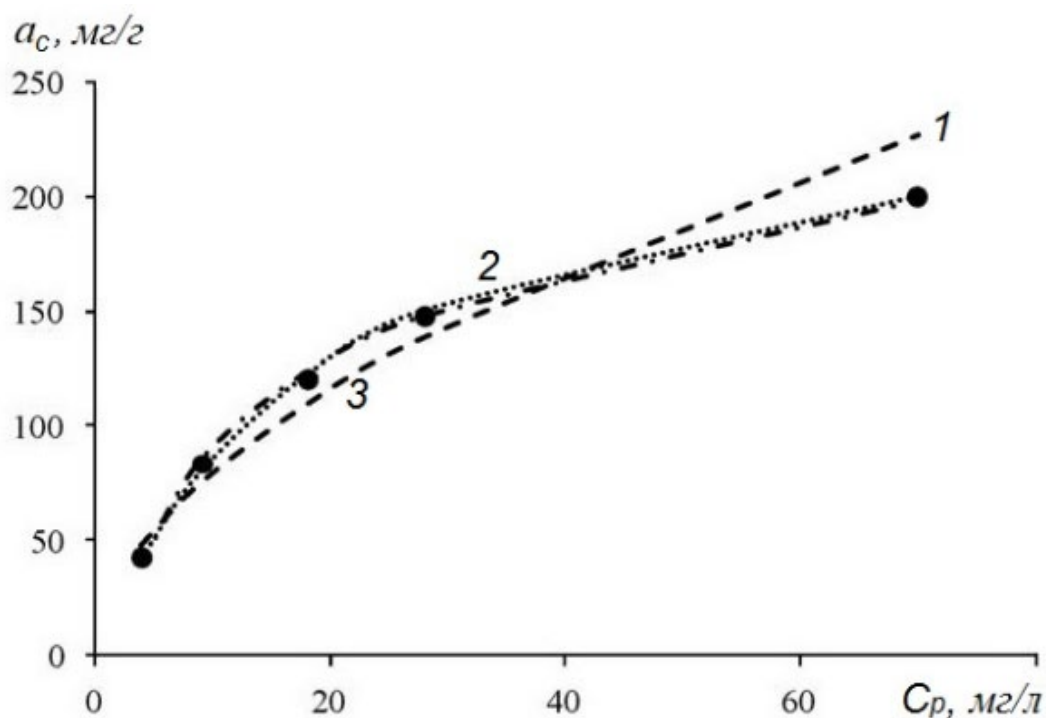


Рисунок 10. Ізотерми адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ-СООН: 1 – модель Фрейндліха; 2 – модель Ленгмюра; 3 – модель Тьомкіна.

З огляду на значення коефіцієнтів регресії ( $R^2$ ) і дані рисунків 9 і 10, рівняння Фрейндліха не можна застосовувати для опису досліджуваних процесів. Ізотерми адсорбції Френдліха описують оборотні і не обмежені формуванням моношару процеси. Це означає, що припущення про багат шарову адсорбцію не узгоджується з результатами експериментів.

Значення коефіцієнта регресії, показують, що досліджувані процеси адсорбції 2-нітрофенолу на багат шарових вуглецевих нанотрубках, можна описати за допомогою моделі Ленгмюра (рис. 9 і 10). За даними ізотерми Ленгмюра, ймовірно, формується моношар 2-нітрофенолу на неокиснених і окиснених нанотрубках.

Охарактеризувати природу адсорбційного процесу можна за допомогою безрозмірного рівноважного параметра [36]:

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)}, \quad (14)$$

де  $b$  – константа Ленгмюра;

$C_0$  – початкова концентрація адсорбата в розчині.

Значення  $R_L$  вказують на тип адсорбції. Процес може бути незворотнім ( $R_L=0$ ), відповідним ізотермі Ленгмюра ( $0 < R_L < 1$ ), лінійним ( $R_L=1$ ) і невідповідним ізотермі Ленгмюра ( $R_L < 1$ ). Всі значення  $R_L$  в даному випадку завжди менше 1 і більше 0. Це вказує на те, що досліджувані процеси можна описати за допомогою рівняння Ленгмюра.

За даними, представленими на рисунку 10, за допомогою рівняння Тьомкіна можна описати адсорбцію на окиснених нанотрубках. Ймовірно, це пов'язано з впливом присутності карбоксильних функціональних груп на їх поверхні. Крім того, коефіцієнти регресії вказують на лінійність графіків залежностей. Рівняння Тьомкіна описує процеси, де існує взаємодія адсорбент-адсорбат. Отже, за допомогою моделі Тьомкіна можна описувати ізотерми адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ-СООН.

### **Висновки.**

1. Наявність карбоксильних груп на поверхні Мунте перешкоджає  $\pi$ - $\pi$  взаємодії та зменшує сорбційну активність нанотрубок по відношенню до 2-нітрофенолу.

2. Кінетику адсорбції можна описати за допомогою моделі псевдо-другого порядку.

3. Процес адсорбції контролюється зовнішнім масопереносом і подальшою дифузією всередині частинок.

4. Модель Тьомкіна підходить для опису адсорбції 2-нітрофенолу на БВНТ-СООН, так як на поверхні функціоналізованих нанотрубок існує сильна взаємодія адсорбент-адсорбат.

## Список літератури.

1. Hameed B.H., Rahman A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 160, № 2–3. – P. 576–581.
2. Srihari V., Das Ash. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2008. – V. 71, № 1. – P. 274–283.
3. Liao Q., Sun J., Gao L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes // *Colloids Surf.* – 2008. – V. A 312. – P. 160–165.
4. Kumar A., Kumar S., Kumar S., Gupta D.V. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 147. – P. 155–166.
5. Polat H., Molva M., Polat M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite // *Inter. J. Miner. Proc.* – 2006. – V. 79, № 4. – P. 264–273.
6. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // *Сорос. образ. журн.* – 1999. – №12. – С. 29–34.
7. Mukherjee S., Kumar S., Misra A.K., Fan M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal // *Chem. Eng. J.* – 2007. – V. 129. – P. 133–142.
8. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // *Inter. Sci. J. Alter. Ener. Ecol. (ISJAEE)*. – 2002. – № 3. – С. 20–38.
9. Lu C., Chiu H., Liu C. Removal of zinc (II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45. – P. 2850–2855.
10. Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Chen L.F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution // *Mater. Sci.*

Eng. – 2007. – V. A 466. – P. 201–206.

11. Бричка С.Я., Белякова Л.А., Приходько Г.П., Роик Н.В. Строение поверхности и адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2006. - №10. - С. 1712-1715.
12. Котёл Л.Ю., Бричка С.Я., Бричка А.В., Горбик П.П. Структурно-адсорбционные свойства углеродных нанотрубок, модифицированных кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2007. - Вип. 13. - С. 217-223.
13. Long R.Q., Yang R.T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 2058–2059.
14. Котел Л.Ю., Бричка А.В., Бричка С.Я. Адсорбционные свойства модифицированных многослойных углеродных нанотрубок по отношению к бензойной кислоте // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82, №4. - С. 576-580.
15. Котел Л.Ю., Бричка А.В., Чернявская Т.В., Терец М.И., Бричка С.Я. Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками // Вісник Харківського національного університету. - 2011. - №976. - Хімія. - Вип. 20(43). - С. 192-199.
16. Lin D.H., Xing B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups // Environ. Sci. Technol. – 2008. – V. 42. – P. 7254–7259.
17. Yang K., Wu W., Jing Q., Zhu L. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes // Environ. Sci. Technol. – 2008. – V. 42. – P. 7931–7936.
18. Liao Q., Sun J., Gao L. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 553–555.

19. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V., Dovbeshko G.I., Paschuk O. Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties // *Carbon*. - 2004. - Vol. 42, №12-13. - P. 2581-2587.
20. Bohem H.P. *Carbon*. – 1994. – V. 32. – P. 759–769.
21. Lagergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances // *Ksver. Veterskapsakad. Handl.* – 1898. – V. 24. – P. 1–6.
22. Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Cloirec P.L. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36. – P. 2067–2073.
23. Zeldowitsch J. UËber den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an  $MnO_2$  // *Acta Physicochim.* – 1934. – URSS 1. – P. 364–449.
24. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Process Saf. Environ. Protect.* – 1998. – V. 76B. – P. 332–340.
25. Freundlich H.M. *J. Phys. Chem.* – 1907. – V. 57. –P. 385–471.
26. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – V. 38. – P. 2221–2295.
27. Tempkin M.J., Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms // *Acta Physiol. Chem.* – 1940. – V. 12. – P. 217–225.
28. Li C.C., Lin J.L., Huang S.J., Lee J.T., Chen C.H. A new and acid-exclusive method for dispersing carbon multi-walled nanotubes in aqueous suspensions // *Colloids Surf.* – 2007. – V. A 297. –P. 275–281.
29. Laszlo K., Podkoscielny P., Dabrowski A.. Heterogeneity of polymer-based active carbons in the adsorption of aqueous solutions of phenol and 2,3,4-trichlorophenol // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 5287–5294.
30. Karimi-Jashni A., Narbaitz R.M. Impact of pH on the adsorption and desorption

- kinetics of 2-nitrophenol on activated carbon // *Water Res.* – 1997. – V. 31. – P. 3039–3044.
31. Terzyk A.P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 268. – P. 301–329.
  32. Stavropoulos G.G., Samaras P., Sakellariopoulos G.P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface and phenol adsorption // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. – P. 414–421.
  33. Daifullah A.A.M., Girgis B.S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste // *Water Res.* – 1998. – V. 32. – P. 1169–1177.
  34. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* – 1963. – V. 89. – P. 31–60.
  35. Harogopad S.B., Aminabhavi T.M. Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes. II. Neoprene, SBR, EPDM, NBR and natural rubber versus n-alkanes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1991. – V. 42. – P. 2329–2336.
  36. Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T.. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1966. – V. 5. – P. 212–217.

Стаття надійшла до редакції в листопаді 2018 року.